N° d'ordre : 352

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S.
A. O. 6798

THÈSE

PRÉSENTÉE DEVANT

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX 1

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Josette DUMAS

Détermination du pK d'acides moyennement forts en milieu hydroorganique

Etude de la fonction hydrogène de l'électrode de verre

Soutenue le 19 Avril 1972, devant la Commission d'Examen :

M. A. PACAULT	*Président*
M. J. C. PARIAUD	*Examinateurs*
M. M. BONNEMAY	
M. M. DESTRIAU	
M. A. COVINGTON	

— 1972 —

N° d'ordre : 352

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S.
A. O. 6798

THÈSE

PRÉSENTÉE DEVANT

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX 1

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Josette DUMAS

Détermination du pK d'acides moyennement forts en milieu hydroorganique
Etude de la fonction hydrogène de l'électrode de verre

Soutenue le 19 Avril 1972, devant la Commission d'Examen :

M. A. PACAULT	*Président*
M. J. C. PARIAUD	*Examinateurs*
M. M. BONNEMAY	
M. M. DESTRIAU	
M. A. COVINGTON	

— 1972 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

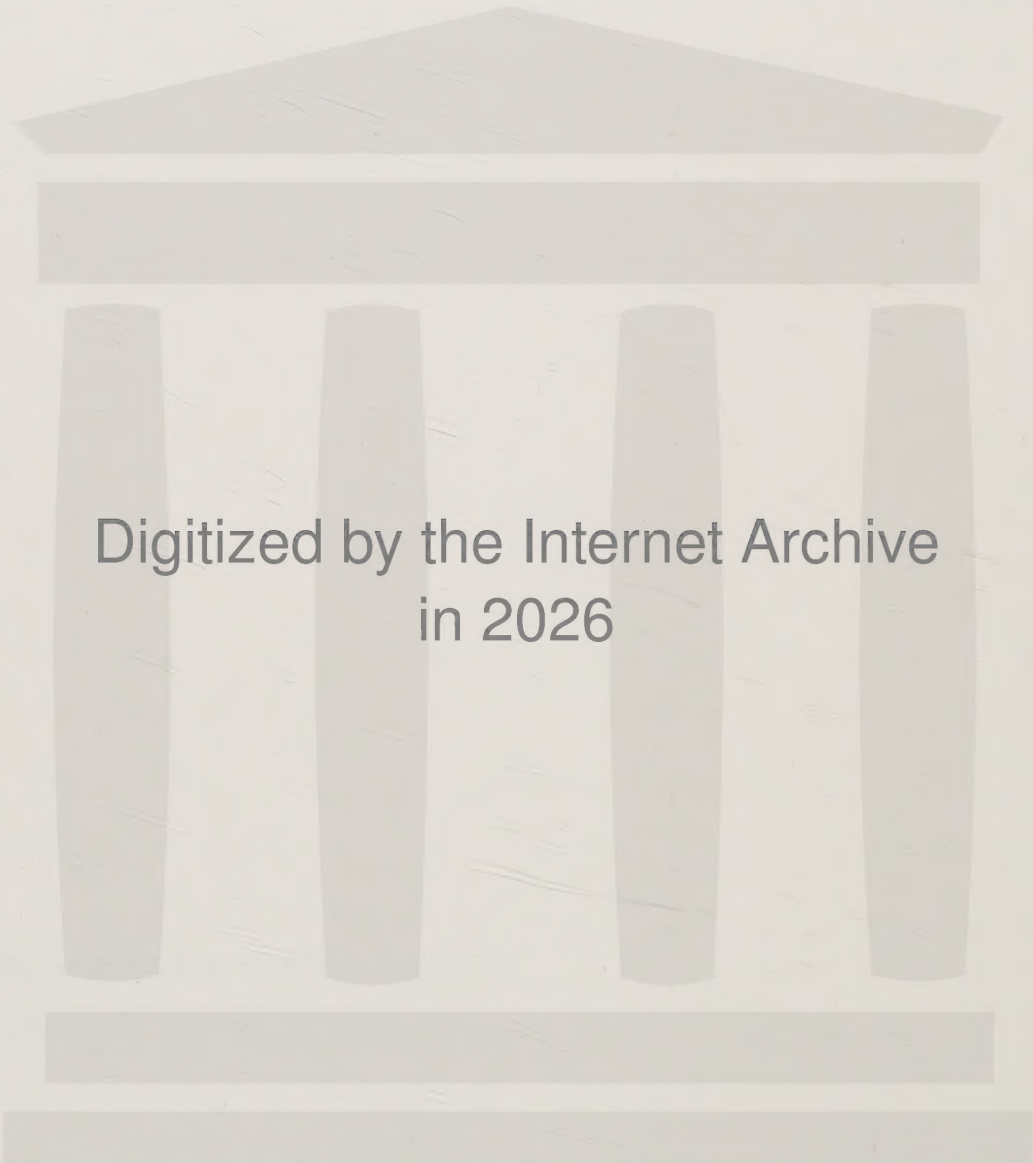
A mes Parents,
A la mémoire d'Henri TERRASSE,

sans lesquels je n'aurais rien entrepris.

A François CHOPIN

A Roger et Marie-Thérèse MAUGER

en remerciement de leur collaboration


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547317_0002

Ce travail a été commencé à la Faculté des Sciences de RABAT, sous la direction de Monsieur le Professeur PARIAUD. Il a été achevé dans le Service de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences d'ABIDJAN.

Monsieur le Professeur PARIAUD m'a ouvert son laboratoire à RABAT et confié un sujet d'étude qui a orienté ce travail. Je l'en remercie bien vivement. Je lui suis également très reconnaissante de nous avoir facilité une nouvelle installation à ABIDJAN avant d'accepter le poste de Conseiller Scientifique près l'ambassade Française à BONN.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur PACAULT, Directeur du Centre de Recherches Paul PASCAL, pour l'aide morale et matérielle qu'il m'a sans cesse apportée. Il a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire à plusieurs reprises et me faire bénéficier de ses vastes connaissances au cours des entretiens que nous avons eus, tant à ABIDJAN qu'à BORDEAUX. Je lui dois également d'avoir pu présenter ce travail devant l'Université de BORDEAUX 1. Je désire l'assurer ici de ma très respectueuse reconnaissance.

Monsieur BONNEMAY, Directeur de Recherches au C.N.R.S., a accepté de me recevoir à PARIS et de discuter de mes problèmes. Ces contacts, qui font défaut à l'étranger, m'ont été extrêmement profitables. Je suis très sensible à l'honneur qu'il me fait de participer à ce jury, et le prie d'agréer mes profonds remerciements.

Monsieur DESTRIAU, Professeur à l'Université de BORDEAUX, a bien voulu juger ce travail. C'est avec reconnaissance que je le remercie de sa participation au jury.

Monsieur COVINGTON, Reader à l'Université de NEWCASTLE Upon Tyne, que j'ai plusieurs fois sollicité, a toujours répondu à mes questions, m'apportant une aide efficace, et acceptant de se déplacer pour la soutenance. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude.

Je ne saurais oublier Monsieur ZANCHETTA, Professeur à la Faculté des Sciences d'ABIDJAN, auquel est revenu la tâche ingrate de suivre des travaux d'une autre spécialité. Sa compréhension et son enthousiasme m'ont été d'un grand réconfort. Je le remercie très vivement de son aide généreuse.

Je suis reconnaissante à Monsieur le Professeur BAUDET, Doyen de la Faculté des Sciences d'ABIDJAN, de ses encouragements et de son dynamisme.

Monsieur MAUGER et moi-même avons constitué une équipe, à RABAT comme à ABIDJAN. Ce travail n'aurait pas été achevé sans sa solidarité.

Que Madame BASCOUL soit ici remerciée pour la compétence et le dévouement dont elle a fait preuve pour la réalisation technique de ce mémoire, et Monsieur OULAI pour son sérieux et sa gentillesse.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE

- APPLICATION DE L'ELECTRODE DE VERRE A LA DETERMINATION DE CONSTANTES DE DISSOCIATION D'ACIDES RELATIVEMENT FORTS. - COMPARAISON DES PILES AVEC ET SANS DIFFUSION.

INTRODUCTION

I/- GENERALITES SUR LES EQUILIBRES ACIDES-BASES

1. Définition des constantes d'acidité en milieu solvant ... 4

2. Propriétés des solvants mixtes dioxanne-eau 5

3. Résultats de l'étude préliminaire 7

II/- ELECTRODES ET PILES

1. Piles sans et avec jonction liquide 8

2. Les électrodes 10

A/ L'électrode à hydrogène 10

B/ L'électrode de verre 11

C/ L'électrode argent-chlorure d'argent 12

D/ L'électrode au calomel à pont de KCl saturé 15

3. Expression des f.e.m. de piles 19

A/ Pile sans jonction liquide 19

a) Electrode à hydrogène 19
b) Electrode de verre 20

B/ Pile avec jonction liquide 22

a) Electrode à hydrogène 22
α. Définition théorique et expérimentale du pH 23
β. Echelle du National Bureau of Standards Etalons primaires 24
γ. Etalons secondaires 26
δ. Echelle de pH en milieu hydroorganique 27

b) Electrode de verre 31
α. Milieu aqueux 31
β Milieu hydroorganique 32

III/- DETERMINATION DU pK D'UN CATION ACIDE FORT

1. Principe 32

A/ Pile sans jonction liquide 33

a) Calcul de la constante de dissociation apparente pK' 33

b) Détermination de pK 36

B/ Pile avec jonction liquide 37

a) Mesure de δ, terme correctif du pH 37

b) Valeurs de pK' et de pK 38

2. Partie expérimentale 39

A/ Purification des réactifs et préparation des solutions-mères 39

B/ Electrodes et étalonnage 40

C/ Dosage des solutions 41

3. Résultats 42

A/ Valeurs de δ 42

B/ Valeurs de pK 45

a) constante apparente pK' 45

b) Détermination de pK à partir de pK' 51

c) Incertitude sur les valeurs de pK 55

IV/- DISCUSSION DES RESULTATS

1. Choix des concentrations initiales en produit organique (m_1), HCl (m_2) et KCl (m_4) 56

A/ Valeurs approchées du coefficient d'activité ionique moyen $\gamma_{\pm HCl}$ et du rapport tampon N/M 56

B/ Choix des concentrations m_1 et m_2 59

2. Influence du rapport tampon N/M et des hypothèses concernant $\gamma_{\pm HCl}$ sur la valeur de pK 61

A/ Influence du rapport tampon N/M 61

B/ Influence de l'expression admise pour $\log\gamma_{\pm HCl}$ 62

3. Comparaison entre les piles avec et sans jonction liquide. 64

A/ Discussion des valeurs de δ 64

B/ Avantages et inconvénients de chaque type de piles .. 68

C/ Comparaison des valeurs de pK obtenues à l'aide des deux piles 69

4. Résumé de la discussion 70

CONCLUSION 74

DEUXIEME PARTIE

- FONCTION DES ELECTRODES DE VERRE EN SOLUTIONS MIXTES D'ACIDE CHLORHYDRIQUE ET DE CHLORURE DE SODIUM ET EN SOLUTIONS PURES D'ACIDE CHLORHYDRIQUE

INTRODUCTION 76

I/- PROPRIETES CHIMIQUES ET ELECTRIQUES DES VERRES

1. Structure des verres ternaires SiO_2, Na_2O, CaO 76

2. Propriétés chimiques des verres 77

A/ Réaction du verre avec l'eau 77

a) Nature des constituants extraits du verre 77

b) Nature des constituants pénétrant dans le verre. 78

c) Mécanisme de la réaction 78

d) Cinétique de la réaction 78

e) Résistance chimique des verres 79

B/ Réaction du verre avec les solutions acides et salines 80

3. Propriétés électriques des verres 81

A/ Conductivité des verres 81

B/ Propriétés diélectriques des verres 82

C/ Circuit électrique équivalent des électrodes 83

4. Propriétés de la couche superficielle 83

II/- POTENTIEL STATIONNAIRE DES ELECTRODES DE VERRE A COURANT NUL

1. Théorie d'EISENMAN 86

A/ Modèle et hypothèses 86

B/ Application des équations des processus irréversibles 88

C/ Résultats théoriques 90

a) Potentiel de diffusion 91

b) Potentiel de membrane 91

c) Potentiel de frontière 91

d) Potentiel d'une électrode de verre 91

e) Ecart à la fonction hydrogène 92

2. Potentiel de frontière de phase 92

A/ Représentation des activités dans le verre en fonction d'une puissance de la fraction molaire 93

a) Hypothèse de NICOLSKY 93

b) Hypothèse d'EISENMAN 93

c) Hypothèse de LUNDQUIST 94

B/ Représentation semi-empirique des activités dans le verre 95

a) Hypothèse de LENGYEL 95

b) Hypothèse de SCHWABE 95

C/ Théorie généralisée de l'échange ionique 96

a) Premier développement 96

b) Deuxième développement 97

3. Potentiel de diffusion 98

4. Application aux verres hétérogènes. Rôle de la couche superficielle 99

A/ Cas où le rôle de la couche superficielle est prédominant 99

B/ Cas où le rôle de la masse du verre est prédominant . 100

III/- POTENTIEL TRANSITOIRE DES ELECTRODES DE VERRE

1. Variation du potentiel de l'électrode de verre en fonction du temps 101

A/ Etude expérimentale 102

B/ Détermination du potentiel d'électrode thermodynamique 102

2. Interprétation du potentiel transitoire 103

IV/- ETUDE DE LA FONCTION DE L'ELECTRODE DE VERRE

1. Détermination préalable des activités dans la solution étudiée 105

2. Détermination de la fonction des électrodes de verre à l'aide de piles sans diffusion 106

A/ Expression de $E_j - E_i$ 106

a) Potentiel de l'électrode de verre 107

b) f.e.m. de la pile sans diffusion 107

c) Expression de la différence de f.e.m. $E_j - E_i$ 107

B/ Calculs à effectuer 108

a) Cas où $n=1$ 108

b) Cas où $n \neq 1$ 109

3. Partie expérimentale 110

A/ Travail effectué 110

a) Etude des solutions mixtes HCl+MCl 110

b) Etude des solutions d'acide chlorhydrique 110

B/ Préparation des solutions 113

a) Solutions HCl+NaCl (ou KCl) 113

b) Solution d'acide chlorhydrique 113

C/ Appareillage 114

D/ Electrodes 114

a) Electrodes de verre 114
b) Electrodes AgCl-Ag 115
c) Electrodes au calomel 116

E/ Processus expérimental 116
a) Pile sans diffusion 116
b) pile avec diffusion 117

V/- RESULTATS ET DISCUSSION

1. Etude des solutions mixtes HCl +MCl 118

A/ Résultats 118
a) Conditionnement en solution HCl+NaCl 118
b) Conditionnement en solution HCl 0.1m et dans l'eau 122
c) Valeurs de $Ej-E_i$ 122
d) Calculs des paramètres K_i^j et n 122
. cas où n=1 (membrane idéale) 122
. cas où n≠1 (membrane non idéale) 132

B/ Discussion 134
a) précision et reproductibilité des mesures de $Ej-E_i$ 134
. Incertitude sur la f.e.m. E_o 136
. Incertitude sur les distances AB et DC .. 136
. Incertitude $\Delta(Ej-E_i)$ 136
. Reproductibilité des valeurs de $Ej-E_i$ ... 136
b) Conditionnement des électrodes 137
c) Ordre d'étude des solutions et nombre d'enregistrements successifs 137
d) Ecarts à la fonction hydrogène en milieu HCl+NaCl 138
e) Expression du potentiel de l'électrode de verre en solution HCl+NaCl 140
f) Comparaison entre HCl+NaCl et HCl+KCl 141
g) Conclusion 142

2. Etude des solutions d'acide chlorhydrique 142

A/ Résultats 142
a) Solutions d'HCl concentrées (0.5 et 1m) ... 142
b) Solutions d'HCl de molalité comprise entre 0.001 et 0.250m 145

. pile sans diffusion 145
. pile avec diffusion 150

B/ Discussion 150

a) Cas des piles sans diffusion 150
. reproductibilité des mesures 150
. écarts à la fonction hydrogène. Influence du conditionnement dans HCl 0.1m 152

b) Comparaison des écarts à la fonction hydrogène dans les différentes solutions étudiées 154

c) Cas des piles avec diffusion 154
. reproductibilité des mesures 154
. expression empirique de ($E_j - E_i$) 154
. interprétation de l'expression empirique obtenue pour $E_j - E_i$ 156
- si l'électrode de verre possède la fonction hydrogène 157
- si l'électrode de verre ne possède pas la fonction hydrogène 158

3. Analyse des courbes enregistrées représentant le potentiel transitoire de l'électrode de verre 158

A/ Analyse des travaux antérieurs 158

B/ Examen des courbes représentatives de E=f(t) obtenues 159

CONCLUSION 160

S Y M B O L E S

A	Coefficient de DEBYE et HUCKEL = $\left[4\pi\varepsilon^2 N/1000DkT\right]^{\frac{1}{2}}$
a	distance minimale d'approche des ions
A''	$A\sqrt{2d_o}$
A_i^j	$(a_{Cl}\cdot a_M)_j/(a_{Cl}\cdot a_H)_i$
a_x	activité molale du constituant x
$a_{\pm}$	activité molale ionique moyenne
${}^{S}_{W}(a_H)_X, {}^{S}_{S}(a_H)_X$	activité molale de l'ion H^+ dans une solution X en milieu solvant S, l'état de référence étant respectivement l'infinie dilution dans l'eau (W), et l'infinie dilution dans le solvant S
a'_H, a'_M	activité molale des cations H^+ et M^+ dans la solution externe de l'électrode de verre
a''_H, a''_M	activité molale des cations H^+ et M^+ dans la solution interne de l'électrode de verre
B	coefficient de DEBYE et HUCKEL
C	capacité du circuit équivalent de l'électrode de verre
C_i	molarité du constituant i
c_o	concentration des sites exprimée en mole.cm^{-3} (théorie d'EISENMAN)
c_i^o	concentration totale des groupes générateurs de cations HR_i et MR_i (théorie de NICOLSKY)
c_i	concentration du constituant i exprimée en équivalent g.l^{-1}
c_i	concentration des groupes HR_i générateurs de cations H (théorie de NICOLSKY)
D	constante diélectrique du solvant
d	épaisseur de la membrane de verre
d_o	masse volumique du solvant
E_{cal}	potentiel de l'électrode au calomel à pont de KCl saturé, comprenant le potentiel de jonction liquide
$E^{o'}_{cal}$ ou $E^{o'}_{Hg_2Cl_2/Cl^-}$	$= E^{o}_{Hg_2Cl_2/Cl^-} + RT/F \ Log(a_{Cl^-})_{KCl\ saturé}$
E_d	potentiel de diffusion dans la membrane de verre (2e partie)

E_{fe} potentiel de frontière de phase externe de l'électrode de verre

E_{fi} potentiel de frontière de phase interne de l'électrode de verre

E_i, Ej force électromotrice de la pile (deuxième partie)
électrode de verre | solution i ou j | électrode de référence

E_{io}, Ej_o f.e.m. initiale de la pile précédente

E_{if}, Ej_f f.e.m. finale de la pile précédente

$(Ej-E_i)_{hydr.}$ différence de f.e.m. des piles :
électrode à hydrogène | solution i puis j | électrode de réf.

Ej potentiel de jonction liquide (première partie)

E_{jl} potentiel de jonction liquide (deuxième partie)

E_{jm} potentiel de jonction liquide idéal

$E_{j\gamma}$ potentiel de jonction liquide non idéal

Ej_X, Ej_X^{W-W} potentiel de la jonction liquide électrolyte X:KCl saturé en milieu aqueux W: aqueux

Ej_X^{S-W} potentiel de la jonction liquide électrolyte X:KCl saturé en milieu solvant S: aqueux

$\overline{Ej}$ potentiel de jonction liquide résiduel $=(Ej_X^{S-W}-Ej_E^{W-W})/k$

E_m potentiel de membrane

$E_{H^+/H_2}, E_{AgCl/Cl^-}, E_{Hg_2Cl_2/Cl^-}$ potentiel de l'électrode à hydrogène, de l'électrode argent-chlorure d'argent, et de l'électrode au calomel

$S^{E^\circ}_{AgCl/Cl^-}, {}_W E^\circ_{AgCl/Cl^-}$
$S^{E^\circ}_{Hg_2Cl_2/Cl^-}, {}_W E^\circ_{Hg_2Cl_2/Cl^-}$
potentiel standard de l'électrode AgCl-Ag et de l'électrode Hg_2Cl_2-Hg, l'état de référence étant l'infinie dilution dans un solvant (S) ou dans l'eau (W)

E_v , E_v^o potentiel et potentiel "standard" de l'électrode de verre

E_X , E_E f.e.m. de la pile: électrode à hydrogène | solution X ou E milieu aqueux | électrode de référence

$S E_X$, $S E_E$ f.e.m. de la pile:
électrode à hydrogène | solution X ou E milieu solvant S | électrode de référence

E'_X , E'_E f.e.m. de la pile : électrode de verre | solution X ou E en milieu aqueux | électrode de référence

F Faraday

f_i coefficient d'activité rationnel du constituant i

HR_i groupe générateur de cation H. R_i est le reste anionique (théorie de NICOLSKY)

J_i	flux du cation i par unité de surface
K	constante de sélectivité potentielle (théorie d'EISENMAN)
K_i^j	paramètre relatif aux différences de f.e.m. $Ej-E_i$
K_a , K_b	constantes d'acidité et de basicité d'un couple acide-base
K_{ad} , K_{sd}	constantes d'acidité déterminées respectivement au moyen de pile avec et sans diffusion
K_{SH}	constante d'autoprotolyse du solvant SH
K'	constante d'acidité apparente
K'_{HM} , K''_{HM}	constantes des équilibres d'échange des cations H^+ et M^+ aux interfaces solution-surface de verre interne (') et solution- surface de verre externe (")
${}^S_SK$, ${}^S_WK$	constantes d'acidité correspondant aux activités ${}^S_Sa_i$ et ${}^S_Wa_i$
k	coefficient de NERNST = 2,303 RT/F
k	constante de BOLTZMANN (dans l'expression de A)
k_a , k_b	constantes de dissociation intrinsèques
k_i^H , k_i^M	constantes de dissociation des groupes HR_i et MR_i
L	paramètre (première partie)
M	$= m_1 - (m_2-m_4-m_H) = m_1 - N$ (deuxième partie)
MR_i	groupe générateur de cations M; R_i est le reste anionique (théorie de NICOLSKY)
m_i	molalité du constituant i
N	nombre d'AVOGADRO (dans l'expression de A)
N	$= m_2-m_4-m_H$ (première partie)
N	normalité (appendice)
N_i	fraction molaire du constituant i de l'échangeur d'ion
n	paramètre caractéristique du comportement de la membrane de verre
n_H , n_M	constantes reliées à l'énergie d'interéchange et au nombre de coordination des cations
P	paramètre
p	facteur de proportionnalité
$p(a_H)_X$	$= -\log(a_H)_X$ valeur théorique du pH de la solution X
$pH(E)$	valeur conventionnelle attribuée au pH d'une solution étalon E
pH_X	valeur expérimentale du pH d'une solution X
${}^S_Sp{}^SH_X$, ${}^S_Wp{}^SH_X$	valeur expérimentale du pH d'une solution X en milieu solvant S, l'étalonnage du pHmètre étant effectué respectivement à l'aide d'une solution étalon en milieu solvant S, ou en milieu aqueux W

Q_i facteur caractéristique des propriétés des sites

R constante du gaz parfait

R résistance du circuit équivalent de l'électrode de verre

RH, R^-, RH_2^+ molécule de picolinamide ou picolinthioamide, anion et cation conjugués correspondants

S coefficient de DEBYE et HUCKEL : $1/2{,}303 \left[\frac{\pi \varepsilon^6}{1000(DkT)^3}\right]^{1/2}$

S pente de la droite $(Ej-E_i)_{exp}-(Ej-E_i)_{hydr}=f(Ej-E_i)_{hydr.}$

S" $=S\sqrt{2d_o}$

SH, S^-, SH_2^+ molécule de solvant, anion et cation conjugués correspondants

T température absolue

T_i nombre de transport de l'ion i

t temps

U paramètre (deuxième partie)

U_i mobilité de l'anion i

u_i mobilité de l'ion i

V potentiel appliqué aux bornes du circuit équivalent de l'électrode de verre

V_j mobilité du cation j

X pourcentage en poids de dioxanne dans un solvant dioxanne-eau

X_i^j $(a_{Cl}\cdot a_H)_j/(a_{Cl}\cdot a_H)_i$

x distance à la surface de la membrane de verre. Varie entre 0 et d

Y_i^j $=\exp(Ej-E_i)\ F/RT$

y_i coefficient d'activité ionique de l'ion i en échelle molaire

z_i valence de l'ion i

α constante (p 95)

α coefficient de HARNED pour le calcul du coefficient d'activité ionique moyen de HCl en solution mixte d'électrolytes (première partie)

α_i $= k_i^H/k_i^M$

α_i^H , α_i^M coefficients caractéristiques de l'énergie de liaison des cations H^+ et M^+ dans un groupe HR_i ou MR_i

α_{HM} , α_{MH} coefficients de HARNED pour le calcul des coefficients d'activités ioniques moyens de HCl et MCl en solution mixte d'électrolytes HCl+MCl (deuxième partie)

β constante (p 95)

β	$= k_2^H c_2^o / k_1^H c_1^o$ (théorie de NICOLSKY)
β	capacité électromotrice $= (Ej-E_i)_{exp} / (Ej-E_i)_{hydr.}$
Γ_i	fréquence moyenne du saut
γ_x	coefficient d'activité ionique de x en échelle molale
$\gamma_{\pm AB}$, $\gamma_\pm$	coefficient d'activité ionique moyen d'une molécule en échelle molale
$\gamma_{\pm HCl}^{(0)}$	coefficient d'activité ionique moyen de HCl dans une solution pure de HCl
${}_S^S\gamma_x$, ${}_W^S\gamma_x$	coefficient d'activité ionique d'un ion x, en échelle molale dans un milieu solvant S, l'état de référence étant respectivement l'infinie dilution dans le solvant S ou dans l'eau
${}_m\gamma_x$	effet primaire du milieu sur l'ion x $= {}_W^S\gamma_x / {}_S^S\gamma_x$
δ	$= \overline{Ej} - \log_m \gamma_H$
ε	charge de l'électron
Ψ	potentiel électrique
λ	libre parcours moyen
λ_i^o	conductibilité équivalente limite
μ	force ionique molale $= \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$
μ_i	potentiel chimique du constituant i
μ_i^o	" " normal du constituant i
$\tilde{\mu}_i$	potentiel électrochimique du constituant i
τ	constante de temps RC

Le but initial de ce travail était d'étudier les interactions électrolyte-solvant, et plus précisément les équilibres molécules-ions entre soluté et solvant, en déterminant les constantes d'acidité au moyen de mesures de forces électromotrices (f.e.m.) de piles galvaniques. Ce problème avait déjà été largement traité dans les cas les plus simples d'acides ou de bases faibles en milieu aqueux. Mais des difficultés théoriques surgissent très rapidement dès que les acides ou les bases sont relativement forts et que le solvant n'est plus l'eau pure. Les études effectuées dans ces conditions difficiles sont naturellement bien moins nombreuses.

La mesure de la f.e.m. d'une pile galvanique réversible est la façon la plus précise de déterminer la variation d'enthalpie libre d'une réaction chimique : on obtient une fonction des activités de tous les constituants de l'électrolyte et des électrodes concernés par les réactions électrochimiques. Leur évaluation est à l'origine de toutes les applications des mesures de f.e.m. Des électrodes réversibles par rapport aux ions chlorure et hydrogène conduisent à une fonction des activités de ces ions dans l'électrolyte, permettant, en particulier, de calculer les constantes d'acidité.

L'électrode de verre est souvent utilisée comme électrode à hydrogène. Malgré sa banalité, elle constitue, en quelque sorte, une curiosité scientifique. Largement répandue et de plus en plus utilisée depuis quarante ans, sa fabrication reste artisanale. On ne trouve pas deux électrodes, en principe identiques, qui aient le même potentiel. Le mécanisme de son fonctionnement n'est pas encore élucidé. On suppose par conséquent qu'elle se comporte comme une électrode à hydrogène, tout en sachant qu'elle présente des écarts à cette fonction dans un

certain nombre de milieux. Il est certain, par ailleurs, que l'ion H^+ ne participe pas au transport du courant dans le verre. Les mémoires concernant l'électrode de verre abondent en observations inexpliquées, en essais d'interprétation et en conseils d'emploi parfois contradictoires.

Il était par conséquent intéressant d'entreprendre l'étude de la fonction de l'électrode de verre, en utilisant cette fois des solutions d'activités en ions chlorure et hydrogène connues ; les mesures de f.e.m. permettent alors de déterminer l'expression du potentiel de l'électrode de verre.

Ce travail comporte donc deux parties essentiellement différentes, qui seront présentées et discutées séparément. Dans la première,nous traitons des difficultés de la détermination, en milieu dioxanne-eau, des constantes d'acidités de deux cations acides moyennement forts, à noyau pyridine, et nous comparons les résultats obtenus à l'aide de piles sans et avec diffusion, comportant une électrode de verre. Dans la deuxième partie, nous analysons le comportement de l'électrode de verre en solutions mixtes d'acide chlorhydrique et de chlorure alcalin, et en solutions pures d'acide chlorhydrique.

PREMIERE PARTIE

APPLICATION DE L'ELECTRODE DE VERRE

A LA DETERMINATION DE CONSTANTES DE DISSOCIATION

D'ACIDES RELATIVEMENT FORTS.

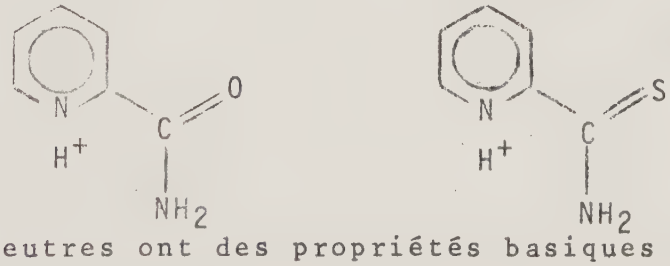
COMPARAISON DES PILES AVEC ET SANS DIFFUSION

La détermination des constantes d'équilibres acido-basique est l'un des moyens d'étudier les interactions électrolyte-solvant. Les mesures de f.e.m. de piles sans diffusion comportant les électrodes à hydrogène et argent-chlorure d'argent conduisent à des valeurs précises des constantes d'acidité. En effet, l'électrode à hydrogène est parmi toutes les électrodes, celle dont le potentiel est le plus reproductible. Malheureusement, elle ne fonctionne pas dans toutes les solutions.

L'électrode de verre réversible par rapport aux ions H^+ doit à sa facilité d'emploi d'être très utilisée comme électrode à hydrogène. On l'associe à l'électrode argent-chlorure d'argent, dans une pile sans diffusion, mais aussi à l'électrode au calomel à pont de KCl saturé, dans une pile avec diffusion. Dans ce dernier cas, les mesures sont effectuées en pH, après étalonnage. La détermination de constantes d'acidité à l'aide de ces deux types de piles semble faire appel à des équations et à des techniques différentes. Nous avons voulu les comparer dans les cas difficiles des acides relativement forts, en milieu solvant autre que l'eau.

Ce travail a donc un double but. D'une part, nous analysons les difficultés théoriques et pratiques que soulève la détermination de constantes d'acidité relativement élevées, dans un milieu hydroorganique pour lequel il n'existe pas de solutions étalons de pH ; d'autre part, nous comparons les méthodes fondées sur l'utilisation des deux types de piles avec et sans diffusion, comportant toutes deux une électrode de verre.

Nous avons choisi comme solvant les mélanges dioxanne-eau dont les propriétés sont connues. Les acides sont les deux cations du picolinamide et du picolinthioamide :



Les molécules neutres ont des propriétés basiques certainement plus faibles que la pyridine, et sans doutes voisines. Nous les appelerons RH. Elles sont insolubles ou peu solubles dans l'eau et susceptibles d'empoisonner l'électrode à hydrogène. Le picolinthioamide empoisonne également l'électrode AgCl-Ag. Elles necessitent donc l'emploi d'une électrode de verre, et dans le cas du picolinthioamide, d'une électrode de référence au calomel saturée.

I/ - GENERALITES SUR LES EQUILIBRES ACIDE-BASE

1. Définition des constantes d'acidité en milieu solvant.

Le caractère intrinsèque de donneur ou d'accepteur de proton d'une molécule neutre RH (acide ou base de Brönsted) est défini par les équilibres :

$$RH \rightleftarrows R^- + H^+$$

entre molécule acide et anion basique conjugué,

$$RH + H^+ \rightleftarrows RH_2^+$$

entre molécule basique et cation acide conjugué.

Seul le transfert de proton d'une molécule à une autre est réalisable, et correspond à la somme de deux réactions acide-base conjuguées :

$$\text{acide (1)} + \text{base (2)} \rightleftharpoons \text{acide (2)} + \text{base (1)}$$

Ces réactions de transfert de protons sont le plus souvent effectuées dans un solvant liquide, et le solvant lui-même (à l'exception des solvants inertes comme l'hexane) joue le rôle de (1) ou (2) suivant qu'il est accepteur ou donneur de proton. Quand le solvant est amphotère, il est susceptible de donner un équilibre d'autoprotolyse :

$$2\ SH \rightleftharpoons S^- + SH_2^+$$

caractérisé par la constante d'autoprotolyse K_{SH}. Les équilibres entre RH et le solvant SH correspondant au couple RH, R^- s'écrivent :

$$RH + SH \rightleftharpoons R^- + SH_2^+ \qquad \text{pour} \quad RH \rightarrow R^-$$

et

$$R^- + SH \rightleftharpoons RH + S^- \qquad \text{pour} \quad R^- \rightarrow RH$$

Les constantes d'équilibre correspondantes sont :

$$k_a(RH) = \frac{a_{R^-} \cdot a_{SH_2^+}}{a_{RH} \cdot a_{SH}} \qquad \text{et} \qquad k_b(R^-) = \frac{a_{RH} \cdot a_{S^-}}{a_{R^-} \cdot a_{SH}}$$

Leur produit est égal à la constante d'autoprotolyse du solvant :

$$k_a(RH) \cdot k_b(R^-) = K_{SH}$$

Il en serait de même pour $k_b(RH) \cdot k_a(RH_2^+)$ correspondant au couple RH, RH_2^+.

En pratique, on raisonne sur des solutions diluées de RH dans le solvant SH pour lesquelles on admet que a_{SH} est constant. On définit ainsi les constantes égales à $k.a_{SH}$ auxquelles on réserve le nom de constantes d'acidité. Par exemple :

$$K_a(RH) = k_a(RH) \cdot a_{SH} = \frac{a_{R^-} \cdot a_{SH_2^+}}{a_{RH}} \qquad -1-$$

L'étude expérimentale des réactions de transfert de protons conduit aux constantes d'acidité relatives à un milieu solvant, à une température et à une pression données. Cette grandeur est la somme des effets propres aux molécules et leurs ions, et des effets d'environnements dus à l'interaction avec les molécules et ions du solvant.

2. Propriétés des solvants mixtes dioxanne-eau.

L'eau est en général le premier solvant que l'on choisit en potentiométrie, pour son caractère amphotère, et sa

constante diélectrique élevée. Les équilibres donnés ci-dessus correspondent, en effet, au cas le plus simple où la constante diélectrique du solvant est suffisamment élevée pour assurer une dissociation instantanée des molécules préalablement solvatées et ionisées.

Nous avons choisi, parce qu'ils avaient déjà été très utilisés pour les mesures de f.e.m., des solvants constitués de mélanges d'eau et de dioxanne. Nous disposions ainsi de nombreuses données relatives à ce mélange, constante diélectrique, masse spécifique et constante d'autoprotolyse (*) de l'eau, et également des coefficients d'activité de HCl et de potentiels normaux d'électrodes (1).

Ces mélanges dioxanne-eau présentent les deux inconvénients propres aux solvants mixtes. D'une part, les deux solvants peuvent participer conjointement aux équilibres acide-base (3). D'autre part, les coquilles de solvatation des ions et des molécules peuvent présenter des différences de composition avec celles de la masse du solvant, dues au pouvoir solvatant différent et spécifique des solvants. La solvatation préférentielle par le dioxanne, ou par l'eau selon les cas, semble certaine (4). En ce qui concerne les propriétés acide ou basique du solvant, le dioxanne est une base plus faible que l'eau, à priori peu susceptible de donner SH_2^+ (5).

La constante diélectrique des mélanges dioxanne-eau est dans l'intervalle des valeurs relatives aux solvants purs (78,36D pour l'eau et 2,2D pour le dioxanne). Dans les mélanges à 20 % de dioxanne dont la constante diélectrique est 60,79D (6-8), les mesures de conductance équivalente de HCl montrent que HCl est totalement dissocié, comme dans l'eau (9). Dans le dioxanne-eau 45 %, de constante diélectrique 38,48D , OWEN et WATERS (9)

(*) La constante d'autoprotolyse de l'eau, à 25°C, est $1,008.10^{-4}$ dans l'eau pure, $2,4.10^{-15}$ dans le dioxanne-eau 20 % en poids, $1,809.10^{-16}$ dans le dioxanne-eau 45 % et $0,054.10^{-18}$ dans le dioxanne-eau 70 %. L'intervalle des valeurs de pK, limité par la constante d'autoprotolyse, est donc légèrement supérieur à celui dans l'eau.

estiment que la constante de dissociation de HCl est de l'ordre de 1 ; nous considérons, là encore, que HCl est complètement dissocié. Il n'en est pas de même dans les mélanges à 70 et 82 % de dioxanne (constantes diélectriques 17,69 et 9,53 D respectivement) pour lesquels les constantes de dissociation de HCl sont 8.10^{-2} (*) et 2.10^{-4} respectivement à 25°C (9). KCl et NaCl sont aussi incomplètement dissociés dès 70 % de dioxanne avec des constantes de $2,35.10^{-3}$ et $5,35.10^{-3}$ (10). En nous limitant à un pourcentage de dioxanne inférieur ou égal à 45 %, on peut admettre que les électrolytes dissociés dans l'eau le sont également dans ces milieux solvants et que les équilibres en solution ne sont pas plus complexes que ceux précédemment donnés.

3. Résultats de l'étude préliminaire.

Les dosages directs des picolinamide et-thioamide par HCl montrent bien que leur caractère basique est trop faible pour être mis ainsi en évidence. Nous avons donc ajouté à RH un acide fort, totalement dissocié, pour former les cations acides conjugués. L'acide chlorhydrique convient. Les courbes des dosages de RH,additionné de HCl en excès, ne montrent qu'un point d'inflexion. Elles ressemblent à première vue à celles relatives à HCl seul, quel que soit l'excès de HCl par rapport à RH. Les cations acides éventuellement formés sont donc dosés en même temps que HCl, ce qui signifie que leur constante d'acidité est de l'ordre de 10^{-2}. Compte tenu de la structure des molécules, il est peu vraisemblable qu'il se soit formé plusieurs cations de constantes d'acidité si voisines.

L'étude des molécules RH en milieu dioxanne-eau se ramène donc à la détermination de la constante d'acidité du cation RH_2^+, dans le mélange RH(m) + HCl(m') , où m et m' représentent respectivement les molalités de RH et de HCl. Lorsqu'on ne connait pas la valeur convenable du rapport

---

(*) La valeur calculée par PURLEE et GRUNWALD (10) sur les données de (9) est $6,67.10^{-3}$.

m/m' permettant d'avoir en solution des quantités voisines des formes acide RH_2^+ et basique RH, on peut ajouter à la solution de RH + HCl une quantité croissante d'une base forte, telle que KOH. Eventuellement la présence d'un sel neutre totalement dissocié comme KCl permet de faire varier la force ionique de la solution.

Nous avons effectué le dosage potentiométrique de RH + HCl + KCl par KOH, c'est-à-dire mesuré la f.e.m. (ou le pH) de piles dont la solution d'électrolyte est composée de $RH(m_1)$, $HCl(m_2-m_4)$, et $KCl(m_3+m_4)$. Les molalités respectives m_1, m_2, m_3 de RH, HCl, KCl sont connues et constantes. La composition de la solution est déterminée par la valeur croissante de la molalité m_4 de KOH. Le schéma général des piles est le suivant:

électrode réversible par rapport à H^+	RH (m_1) HCl(m_2-m_4) KCl(m_3+m_4)	dioxanne X % eau (100-X)%	électrode de référence

On se propose d'étudier les limites d'utilisation des électrodes dans ces milieux solvants, ainsi que la validité des expressions admises pour les potentiels d'électrodes et les f.e.m. des piles.

II/ - ELECTRODES ET PILES.

1. Piles sans et avec jonction liquide.

Deux types de piles sont couramment utilisées pour déterminer les constantes d'acidité dans des solutions d'électrolytes contenant les ions H^+, Cl^-, OH^- et RH_2^+, libres ou solvatés. Elles diffèrent par la nature et les propriétés de leurs électrodes de référence.

La pile dite"sans jonction liquide"comporte une électrode AgCl-Ag réversible par rapport aux ions Cl^- de la solution à étudier. La pile avec jonction liquide dont l'électrode de référence est une électrode au calomel à pont de KCl saturé comporte une électrode Hg_2Cl_2-Hg également réversible par rapport aux ions Cl^- ; la solution saturée en KCl, interposée entre la solution à étudier et l'électrode Hg_2Cl_2-Hg, introduit une jonction liquide à l'interface KCl saturé:solution étudiée , et donne naissance à un potentiel de jonction liquide indépendant des potentiels d'électrode. Nous conservons les qualificatifs "sans" et "avec" jonction liquide, bien que le terme "sans jonction liquide" couvre en fait l'existence d'au moins une jonction liquide entre la solution à étudier et une partie de cette solution qui se sature en AgCl-Ag au voisinage de l'électrode AgCl (11-13), dont on néglige le potentiel de jonction liquide. Les deux types de piles sont schématisés de la manière suivante :

Electrode réversible à H^+	RH (m_1), HCl(m_2-m_4), KCl(m_3+m_4),	dioxanne X% eau (100-X)%	AgCl-Ag	-2-
Electrode réversible à H^+	RH (m_1), HCl(m_2-m_4), KCl(m_3+m_4),	dioxanne X% eau (100-X)%	KCl saturé aqueux	Hg_2Cl_2-Hg -3-

Nous avons adopté pour cela les conventions de HARNED et OWEN (14) et LEWIS et RANDALL (15), avec un trait vertical entre les électrodes et la solution, un trait d'union marquant la séparation des phases à l'intérieur d'une électrode, et une virgule pour séparer les électrolytes et les solvants dans la solution. La composition est indiquée en molalité pour les électrolytes et en poids pour les solvants. Nous avons choisi, par contre, de différencier les interfaces liquide-liquide par un trait pointillé et de ne pas faire figurer le support de Pt métallique des électrodes et l'état physique des phases. Cette convention est commode parce qu'elle

permet de considérer chaque électrode comme un ensemble, mais elle n'est pas universellement adoptée. BATES (16) et MAC INNES (12) préfèrent noter leurs électrodes argent-chlorure d'argent Ag(s) ; $AgCl(s),Cl^-$, pour mieux souligner le rôle de AgCl solide dans la solution.

Nous avons employé une électrode de verre comme électrode réversible par rapport aux ions H^+. Les caractéristiques des électrodes utilisées et celles de l'électrode à hydrogène, fondement de l'échelle hydrogène des potentiels, vont être présentées.

2. Les électrodes.

A/ L'électrode à hydrogène.

L'électrode à hydrogène est universellement adoptée comme étalon de toutes les électrodes. Le mécanisme exact de son fonctionnement est extrêmement complexe et fait l'objet de plusieurs interprétations (17) ; on admet cependant qu'il peut être schématisé par la réaction :

$$H^+(\text{solution}) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2(\text{solution}) \qquad -4-$$

dans laquelle H_2 dissous est en équilibre avec H_2 gazeux, de façon que l'activité de H_2 dissous soit déterminée par celle de H_2 gazeux. En convention de signe internationale, le potentiel d'électrode d'écrit :

$$E_{H^+/H_2} = E^\circ_{H^+/H_2} - \frac{RT}{F} \text{Log} \frac{a^{1/2}_{H2}\,(g)}{a_{H^+}(aq)} \qquad -5-$$

Comme IVES et JANZ (17), nous indiquons en indice des f.e.m. de piles et des potentiels d'électrodes, le sens de la réaction de pile ou de la réaction d'électrode. Dans cette expression,

H^+ et a_{H^+} représentent respectivement le proton solvaté SH_2^+ et l'activité du proton solvaté $a_{SH_2^+}$, quel que soit le solvant dans lequel l'électrode fonctionne réversiblement, en donnant des résultats reproductibles (18). L'électrode à hydrogène normale a été conventionnellement choisie comme origine des potentiels d'électrode, à toute température. La signification physique de ce choix a été discutée par IVES et JANZ (19).

Les inconvénients de l'électrode à hydrogène sont bien connus (20-22). En particulier, les substances susceptibles de s'adsorber sur le noir de platine, comme la pyridine et ses dérivés (23), ont un effet nuisible.

B/ L'électrode de verre.

Une électrode de verre possède la fonction hydrogène si sa réponse à l'activité des ions H^+ peut être représentée par le terme fonctionnel RT/F Log a_{H^+} ; c'est celui d'une électrode à hydrogène d'activité a_{H2} unité, c'est-à-dire de pression partielle d'hydrogène égale à 1. Le seul moyen de s'assurer que l'électrode de verre est réversible par rapport aux ions hydrogène avec le coefficient de NERNST $k = 2,303\ RT/F$ est de l'opposer à une électrode à hydrogène dans des solutions d'acidité variable (24) : une électrode de verre parfaite doit conduire à une f.e.m. indépendante de la concentration de la solution en acide. Parmi les nombreux chercheurs qui utilisent une électrode de verre pour des déterminations potentiométriques des constantes d'acidité, très peu vérifient au préalable les performances de leurs électrodes par rapport à la référence hydrogène. D'une part, les notices commerciales accompagnant les électrodes de verre les présentent comme des électrodes à hydrogène dans un intervalle de pH précisé ; d'autre part, l'électrode à hydrogène nécessaire à la vérification est peu commode d'emploi.

En milieu hydroorganique, l'électrode de verre a été largement employée, pas toujours probablement dans les meilleures conditions. Il ressort des travaux de GRUNWALD et collaborateurs

(10,25) que l'électrode de verre peut donner des réponses stables jusqu'à 82 % de dioxanne dans les milieux dioxanne-eau. De plus, son potentiel a pu être mis sous la forme :

$$E_v = E_v^\circ + \frac{RT}{F} \text{Log } a_{H^+} \quad . \qquad -6-$$

Le terme fonctionnel est celui d'une électrode à hydrogène. E_v°, variable d'une électrode de verre à une autre, s'est montré constant pendant plusieurs mois pour une électrode donnée (25b). Les auteurs proposent donc de calculer E_v°, considéré comme un potentiel normal d'électrode, ce qui permet ultérieurement de calculer a_{H^+} à partir de la valeur de E_v. Cependant, les électrodes de verre sont le plus souvent utilisées, en mesures différentielles, pour éliminer par soustraction le terme E_v° qui n'a pas besoin d'être connu, mais qu'il est nécessaire de supposer constant dans l'intervalle de temps qui sépare les deux mesures. Ces deux procédés reposent sur la validité de l'expression -6- et la constance du terme E_v°.

C/ <u>L'électrode argent-chlorure d'argent</u>.

L'électrode Ag-AgCl/Cl^- est considérée comme l'équivalent d'une électrode Ag/Ag^+ sur laquelle l'activité des ions Ag^+ est fixée par le produit de solubilité de AgCl. C'est le principe de fonctionnement des électrodes dites "de deuxième sorte", auxquelles appartient aussi Hg_2Cl_2-Hg. La réaction d'électrode et le potentiel correspondant, en convention internationale s'écrivent :

$$AgCl(\text{solide}) + e^- \rightleftharpoons Ag(\text{solide}) + Cl^-(\text{aqueux}) \qquad -7-$$

$$E_{AgCl/Cl^-} = E^\circ_{AgCl/Cl^-} - \frac{RT}{F} \text{Log } a_{Cl^-} \quad . \qquad -8-$$

En toute rigueur, la représentation de l'électrode devrait être $Ag\text{-}AgCl|Cl^-$ saturé en $AgCl:Cl^-$ et l'expression du potentiel d'électrode (13) :

$$E_{AgCl/Cl^-} = E^\circ_{AgCl/Cl^-} - \frac{RT}{F} \text{Log } a_{Cl^-} + \frac{\mu_{Cl^-} - \mu^{sat}_{Cl^-}}{F} \qquad -9-$$

où a_{Cl^-} et μ_{Cl^-} représentent les activités et le potentiel électrochimique de Cl^- dans la solution de Cl^- étudiée et $\mu^{sat}_{Cl^-}$ le potentiel électrochimique de Cl^- dans la même solution de Cl^-, saturée en AgCl. SMYRL et NEWMAN (13) ont traité ce problème en assimilant la jonction liquide Cl^- saturé en $AgCl:Cl^-$ à une jonction avec diffusion libre. Les valeurs du potentiel de jonction liquide $Ej=(\mu_{Cl^-} - \mu^{sat}_{Cl^-})/F$ obtenues sont -0,226mv dans HCL 10^{-4}M, -11,22mv dans HCl 10^{-5}M et -40,58mv dans HCl 2×10^{-6}M . Les concentrations utilisées en pratique ne sont jamais aussi faibles, ce qui justifie que l'on néglige le potentiel de jonction liquide dû à la solubilité de AgCl, quand la concentration en Cl^- est supérieure à 10^{-4}M.

Lorsque la concentration en Cl^- augmente, la solubilité de AgCl n'est plus déterminée par le seul produit de solubilité de AgCl. En effet, au lieu de diminuer, elle passe par un minimum pour une concentration en Cl^- de $1,5.10^{-3}$ mole.l^{-1} (26), puis augmente de façon notable. Ce comportement suggère la formation de complexes successifs (26-28) du type $AgCl_2^-$, $AgCl_3^{--}$ etc... Dans un domaine de concentration en Cl^- variant de $1,5.10^{-3}$M à 10^{-1}M, les résultats expérimentaux sont représentés de façon satisfaisante par les trois équilibres (27) :

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl(\text{dissous}) \qquad K_1 = 2,04.10^3 \quad \text{à } 25°C$$

$$Ag^+ + 2Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^- \qquad K_2 = 1,76.10^5 \quad \text{à } 25°C$$

$$AgCl(\text{solide}) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \qquad K_S = 1,77.10^{-10} \quad \text{à } 25°C$$

La forme $AgCl_3^{--}$ apparaît sans doute quand la concentration en Cl^- est supérieure à 10^{-1}M, et la forme $AgCl_4^{---}$ à partir de 1M (28). Cependant, tant que la solution de Cl^- reste saturée en AgCl au voisinage de l'électrode, et quels que soient les ions complexes formés, l'activité de Ag^+ reste déterminée par le produit de solubilité de AgCl. Le potentiel de jonction liquide augmente en même temps que s'accentue la différence entre la phase liquide étudiée et cette même phase modifiée par les produits de dissolution de AgCl, au voisinage de l'électrode. Cependant, il reste toujours négligeable devant le terme fonctionnel $RT/F \, Log a_{Cl^-}$, qui augmente également avec la concentration en Cl^- de la solution à étudier. L'électrode AgCl-Ag a ainsi été employée dans les solutions de chlorures alcalins, seuls ou additionnés de HCl, de force ionique allant jusqu'à 5M (1), en solution d'acide chlorhydrique jusqu'à 16M (29) et en solution saturée en KCl, après la tentative concluante des chercheurs du NATIONAL BUREAU OF STANDARDS (N.B.S.) (30). Il faut seulement s'assurer que la couche de AgCl de l'électrode ne s'épuise pas, au besoin en saturant la solution à l'aide d'AgCl.

Les électrodes AgCl fonctionnent donc dans un grand intervalle de concentration en ion chlorure, suivant l'équation -8-. Il faut toutefois en pratique que la concentration en ion Cl^- soit supérieure ou égale à 10^{-3}M (31,32). De plus, elles sont lentes à atteindre leur équilibre, sont instables et se détériorent vite quand la concentration en Cl^- est faible et la force ionique de la solution assez élevée (33).

Parmi les facteurs susceptibles de modifier le comportement de cette électrode, notons l'ion bromure qui même présent à l'état de trace diminue le potentiel d'électrode (0,1 à 0,2mv pour 0,01 % de Br^- dans KCl (34)). L'influence de l'oxygène et de la lumière est controversée (35). Dans le doute, il est facile de suivre le conseil de JANZ de désaérer les solutions et d'opérer à l'abri d'une lumière trop vive. Les chocs mécaniques et la présence de graisse provenant des robinets peuvent affecter la réponse des électrodes (36). Enfin, il n'est plus possible d'utiliser ces électrodes en présence de produits organiques

susceptibles de réagir sur AgCl ou sur Ag (ce sera le cas de composés sulfurés comme le picolinthioamide).

Les électrodes AgCl-Ag sont préparées suivant trois méthodes principales : biélectrolytique, thermoélectrolytique et thermique. Ces qualificatifs précisent la façon de réaliser les dépôts respectifs d'argent et de chlorure d'argent sur le support de platine. La méthode thermoélectrolytique semble la plus employée, peut-être parce que la reproductibilité des électrodes biélectrolytiques paraît soumise à de "nombreux facteurs accidentels ou imperceptibles" (37). La principale différence entre les deux premiers types de préparation cités réside dans la porosité du dépôt d'argent : la couche d'argent obtenue dans le second cas par réduction à 450°C d'une pâte de Ag_2O est spongieuse (38) ; les électrodes thermoélectrolytiques nécessitent donc une période de vieillissement. La méthode biélectrolytique, inspirée de BROWN (39), a été choisie par MAUGER (40) quand il a préparé les électrodes que nous avons utilisées.

Les électrodes AgCl-Ag fonctionnent avec succès dans les milieux hydroorganiques. En solvant dioxanne-eau, HARNED et ses collaborateurs (41), et JANZ et ses collaborateurs (42) ont employé des électrodes de type thermoélectrolytique. GRUNWALD et ses collaborateurs, après avoir utilisé ce même type d'électrode, lui ont préféré (43) une électrode dite "mirror-electrolytic" dont le procédé d'argenture est particulier. Les électrodes préparées de cette façon seraient particulièrement stables en milieu hydroorganique riche en solvant organique. Tous ces chercheurs ont déterminé le potentiel normal de AgCl-Ag dans des milieux dioxanne-eau.

D/ Electrode au calomel à pont de KCl saturé.

Le mécanisme de réaction des électrodes Hg_2Cl_2-Hg est très complexe (44), mais on admet qu'il se résume par :

$$\frac{1}{2}\ Hg_2Cl_2 + e^- \rightleftharpoons Hg + Cl^- \qquad -10-$$

Le potentiel d'électrode correspondant s'exprime comme suit :

$$E_{Hg_2Cl_2/Cl^-} = E^\circ_{Hg_2Cl_2/Cl^-} - \frac{RT}{F} \text{Log } a_{Cl^-} . \qquad -11-$$

L'électrode au calomel est surtout utilisée avec un pont de chlorure, comme demi-pile de "potentiel constant". Le pont est toujours une solution de chlorure neutre, en général KCl. Les concentrations molaires du pont salin de KCl peuvent être 0,1 ; 1 ; 3,5 et 4,76 (saturation). La solution de KCl saturée est la plus utilisée. BATES (45) lui préfère KCl 3,5 N pour des mesures précises car les cristaux de KCl présents en solution saturée perturbe la courbe de diffusion de l'interface KCl saturé : solution étudiée . Signalons cependant qu'on ne peut changer la concentration en KCl du pont d'électrodes commerciales prévues pour être utilisées avec une solution de KCl saturé. Elles comportent en effet un élément interne dans lequel mercure et calomel sont intimement mélangés et saturés de KCl.

Les électrodes au calomel à pont de KCl sont dites "de potentiel constant" parce que l'activité de Cl^- dans le deuxième membre de l'équation -11- prend une valeur fixe, celle de a_{Cl^-} dans la solution de KCl du pont. Cependant, l'interface liquide ainsi établi entre la solution de KCl saturé du pont salin et la solution à étudier, engendre un potentiel de jonction liquide Ej dont on a coutume de tenir compte dans l'expression de potentiel de cette demi-pile. On écrit alors le potentiel d'une électrode au calomel "saturé" sous la forme

$$E_{cal} = E^{\circ\prime}_{cal} + Ej \qquad -12-$$

où $E^{\circ\prime}_{cal}$ est un terme constant, somme de $E^\circ_{Hg_2Cl_2/Cl^-}$ et de $RT/F \text{ Log}(a_{Cl^-})_{KCl \text{ saturé}}$. Le calcul rigoureux de E_{cal} est thermodynamiquement impossible ; il nécessiterait la connaissance des valeurs de $(a_{Cl^-})_{KCl \text{ sat.}}$ et surtout de Ej.

En pratique, la demi-pile au calomel est étalonnée par rapport à une électrode dans une solution de composition connue, afin d'éliminer E_{cal} par différence. Le succès de ce procédé est conditionné par la constance et la reproductibilité de E_{cal} c'est-à-dire celles de $E^{\circ\prime}_{cal}$ et de Ej. Le terme $E^{\circ\prime}_{cal}$ représente la réponse, théoriquement constante de l'élément interne de l'électrode au calomel. Un défaut éventuel peut être décelé à l'aide d'une "bonne" électrode, dans une solution de KCl saturé. La principale difficulté reste inhérente aux caractéristiques du potentiel de diffusion Ej.

Nous résumons ci-dessous une analyse bibliographique des travaux concernant le potentiel de jonction liquide, entre solutions dans le même milieu solvant et en milieu solvant différent (cf. Appendice 1).

Le potentiel de jonction liquide qui s'établit à l'interface de deux liquides en milieu aqueux, dépend à priori de la composition (nature et concentration) des électrolytes en présence et de la distribution ionique dans les couches de transition de l'interface. Ce dernier facteur s'avère non négligeable pour des jonctions entre solutions diluées, quand la réalisation expérimentale de la jonction donne lieu à des mesures de f.e.m. de piles avec transport stables et reproductibles ; par contre, il est implicitement négligé dans le cas d'électrodes au calomel commerciales : la formation de la jonction à l'aide de dispositifs commerciaux conduit en effet à une diffusion de type indéfini ; la reproductibilité des mesures de f.e.m. est alors médiocre ($\pm$ 0,1 à $\pm$ 2mv) et l'on suppose, de ce fait, que la variation de potentiel de diffusion éventuellement due à un changement du dispositif de diffusion est plus faible que l'incertitude expérimentale.

La valeur du potentiel de jonction liquide est très variable suivant la nature et la concentration des électrolytes de part et d'autre de la jonction. Etant donné le rôle de la mobilité des ions dans les phénomènes de transport, et les

valeurs élevées des mobilités de H_3O^+ et OH^-, on a coutume de rapporter la composition de la solution soit à son pH et sa force ionique (46), soit à sa conductibilité (47). Quand l'une des solutions de la jonction est KCl saturé aqueux, et l'autre solution a un pH moyen (2,5 - 11) et une force ionique comprise entre 0,005 et 0,2, le potentiel de diffusion est faible (quelques) mv) et varie vraisemblablement de moins de 1mv par changement de la solution. La différence $Ej_X - Ej_E$ entre les valeurs du potentiel de diffusion correspondant à deux jonctions KCl saturé:solution E et KCl saturé:solution X, est appelée potentiel de jonction liquide résiduel. Négliger ce potentiel résiduel introduit une erreur systématique et de plus inconnue, qui est estimée à quelques mv dans les cas les moins favorables d'une solution X très acide ou très diluée.

Dans le cas de jonctions KCl saturé aqueux:solution X en solvant S (quand le solvant S n'est pas l'eau), l'influence de la nature et de la concentration de l'électrolyte X devient négligeable. Le potentiel de diffusion augmente de plusieurs dizaines de mv, et sa valeur est en effet déterminée à ± 2 ou 3mv près par la nature du solvant S, quel que soit l'électrolyte X, qui doit cependant avoir un pH moyen. Ce potentiel de diffusion peut être noté Ej_X^{S-W}, en indiquant, en exposant, les solvants S et W (eau) des électrolytes de la jonction, et en indice, la nature X de l'électrolyte. En d'autres termes, le potentiel de jonction liquide résiduel $Ej_X^{S-W} - Ej_E^{S-W}$ de deux jonctions KCl saturé aqueux:solution E en solvant S, et KCl saturé aqueux:solution X en solvant S, est tout au plus de quelques mv. Il n'en est pas de même du potentiel de diffusion résiduel $Ej_X^{S-W} - Ej_E^{W-W}$ qui intervient quand la solution étalon est aqueuse. Puisque Ej_E^{W-W} est faible, la valeur de $Ej_X^{S-W} - Ej_E^{W-W}$ est voisine de celle de Ej_X^{S-W}, qui peut être de plusieurs dizaines de mv. Il est impossible de négliger un potentiel résiduel si important, mais on peut le déterminer au préalable sur une solution XR de référence, et assimiler ensuite $Ej_{XR}^{S-W} - Ej_E^{W-W}$ à $Ej_X^{S-W} - Ej_E^{W-W}$. Cette façon de procéder introduit une erreur systématique égale à la différence $Ej_{XR}^{S-W} - Ej_X^{S-W}$, éventuellement de quelques mv. En étudiant la reproductibilité des mesures de f.e.m. comportant une jonction

entre milieux solvants différents, GELSEMA et coll. (48) ont obtenu des valeurs compatibles à ± 0,5mv dans les milieux éthanol-eau, et ± 1,0mv dans les milieux méthanol-eau,contre ± 0,5mv avec des solutions aqueuses.

En conclusion, nous ne retiendrons comme facteurs déterminant la valeur du potentiel de jonction liquide que la nature, la concentration et le milieu solvant de la solution, au contact de KCl saturé aqueux. Nous allons voir les difficultés théoriques soulevées par l'existence d'un potentiel de jonction liquide résiduel dans les expressions des f.e.m. des piles.

3. Expression des f.e.m. des piles.

Nous avons utilisé une électrode de verre opposée soit à une électrode argent-chlorure d'argent, soit à une électrode au calomel à pont. L'électrode de verre étant comparée en théorie à l'électrode à hydrogène, nous établirons les f.e.m. des piles comportant l'électrode à hydrogène, puis celles correspondant à l'électrode de verre dans les deux cas de piles sans jonction liquide et avec jonction liquide.

A/ Pile sans jonction liquide.

a) Electrode à hydrogène

Les potentiels d'électrodes, en convention internationale, sont donnés par les équations -5- et -8-. Dans le domaine de la concentration utilisé, l'électrode AgCl-Ag fonctionne comme cathode. La f.e.m. de la pile sans transport, ramenée à une pression d'hydrogène de 1 atmosphère, s'écrit :

$$E = E^{\circ}_{AgCl/Cl^-} - \frac{RT}{F} \text{Log } a_{H^+} . a_{Cl^-} \qquad -13-$$

puisque $E^{\circ}_{H^+/H2}$ est nul par convention (19). Le potentiel normal de l'électrode AgCl-Ag est une grandeur déterminable expérimentalement. L'emploi d'une électrode à hydrogène et d'une pile sans jonction liquide permet donc une mesure absolue du terme $a_{H^+}.a_{Cl^-}$.

Les activités a_{H^+} et a_{Cl^-} sont celles des ions dans le milieu solvant de l'électrolyte. Quand il sera nécessaire de le préciser, l'équation -13- prendra les formes suivantes (49) :

$$ {}^{S}E = {}_{S}E^{\circ}_{AgCl/Cl^-} - \frac{RT}{F} \text{Log } {}^{S}_{S}a_{H^+} \cdot {}^{S}_{S}a_{Cl^-} \qquad -14- $$

ou

$$ {}^{S}E = {}_{W}E^{\circ}_{AgCl/Cl^-} - \frac{RT}{F} \text{Log } {}^{S}_{W}a_{H^+} \cdot {}^{S}_{W}a_{Cl^-} \qquad -15- $$

L'exposant S placé en avant du symbole indique que la mesure a été faite en milieu solvant S ; l'indice S ou W (eau) en avant du symbole précise que l'état de référence est l'infinie dilution dans le solvant considéré S ou W (*).

b) Electrode de verre

Lorsqu'une électrode de verre remplace l'électrode à hydrogène, l'électrode AgCl-Ag fonctionne comme anode. La f.e.m. de la pile, E', s'écrit :

(*) L'état de référence est celui dans lequel le coefficient d'activité ionique moyen est égal à 1, et l'état standard celui dans lequel l'activité ionique moyenne est égale à 1 (50). Le choix de ces deux états est arbitraire. Dans le système dissymétrique de référence, toujours employé dans le cas des électrolytes, l'état de référence est l'état d'infinie dilution du soluté, et l'état standard est une solution hypothétique de ce soluté, de concentration ionique moyenne égale à 1, qui possède aussi la qualité idéale d'avoir le coefficient d'activité ionique moyen égal à 1, à toutes les températures et pressions (51,52).

$$E' = E^{\circ}_{v} - E^{\circ}_{AgCl/Cl^-} + \frac{RT}{F} \text{Log } a_{H^+}.a_{Cl^-} \qquad -16-$$

Bien que le terme E°_{v} puisse s'avérer constant pendant un certain temps, pour une électrode de verre donnée (25b), il varie suivant l'électrode de verre utilisée. Les électrodes de verre ne permettent donc pas la mesure absolue de $a_{H^+}.a_{Cl^-}$; elles nécessitent un étalonnage qui permet d'éliminer E°_{v} par différence, en supposant que E°_{v} reste constant entre étalonnage et mesure.

Nous avons utilisé comme solution étalon E une solution d'acide chlorhydrique préparée dans le même solvant que la solution X à étudier. L'équation -16- appliquée aux solutions X et E conduit par différence à la relation :

$$E'_X - E'_E = \frac{RT}{F} \text{Log } \frac{(a_{H^+}.a_{Cl^-})_X}{(a_{H^+}.a_{Cl^-})_E} \quad , \qquad -17-$$

avec $(a_{H^+}.a_{Cl^-})_E = m_{H^+}.m_{Cl^-} \cdot \gamma_{H^+}.\gamma_{Cl^-} = m^2_{HCl}\ \gamma^2_{\pm HCl}$.

La connaissance du coefficient d'activité moyen ionique de HCl étalon, défini par $\gamma_{Cl^-}.\gamma_{H^+} = \gamma^2_{\pm HCl}$, permet d'exprimer E'_X comme une fonction de $(a_{H^+}.a_{Cl^-})_X$. Les indices X devenus inutiles étant supprimés, on obtient :

$$E' = E'_E - \frac{2RT}{F} \text{Log } (m_{HCl}.\gamma_{\pm HCl})_E + \frac{RT}{F} \text{Log } (a_{H^+}.a_{Cl^-}) \qquad -18-$$

L'équation -18- introduit de façon directe la f.e.m. E' réellement mesurée. Cependant, il sera plus commode de considérer en premier l'équation -13- et la f.e.m. relatives à l'électrode à hydrogène, puis de remplacer E par la f.e.m. E' expérimentale, mesurée avec une électrode de verre. Une relation entre E et E' peut en effet être établie, Il suffit d'appliquer l'équation

-13- aux deux solutions E et X, pour obtenir

$$E_X - E_E = - \frac{RT}{F} \text{Log} \frac{(a_{H^+} . a_{Cl^-})_X}{(a_{H^+} . a_{Cl^-})_E} \qquad -19-$$

que l'on compare à l'équation -17-. La relation entre E et E' est alors

$$E = - (E' - E'_E) + E_E \quad . \qquad -20-$$

La valeur de E_E peut être calculée à l'aide des tables de valeurs du coefficient d'activité ionique moyen de HCl. Cette dernière relation a été utilisée par MOREL, SEGUELA et PARIAUD (53). Elle repose, comme les équations -16- à -18-, sur la validité de l'expression -6- admise pour le potentiel d'une électrode de verre.

B/ Piles avec jonction liquide.

a) Electrode à hydrogène

Les potentiels d'électrodes, en convention internationale, sont donnés par les équations -5- et -12-. L'électrode à hydrogène est toujours anode. La f.e.m. de la pile avec transport, ramenée à une pression d'hydrogène de 1 atmosphère s'écrit :

$$E = E^{\circ\prime}_{Hg_2Cl_2/Cl^-} - \frac{RT}{F} \text{Log } a_{H^+} + Ej \qquad -21-$$

Dans cette expression, $E^{\circ\prime}$ constant mais inconnu et Ej, non calculable, ne permettent pas le calcul de a_{H^+} à partir de la mesure de E.

α. Définition théorique (pa_H) et expérimentale (pH) du "pH"

La notion de pH, très simple en théorie, est très complexe en pratique. Trois symboles pa_H , pH et pH(E) seront utilisés, dont la signification sera précisée.

La définition théorique du pH , pa_H suivant l'exemple de BATES (16) est :

$$pa_H = - \log a_{H^+} \qquad -22-$$

En appliquant la relation -21- à deux solutions E étalon et X inconnue, on peut éliminer E°' constant.

$$E_E - E_X = - \frac{RT}{F} \text{Log } (a_{H^+})_E + \frac{RT}{F} \text{Log } (a_{H^+})_X + Ej_E - Ej_X \qquad -23-$$

Cette équation thermodynamiquement rigoureuse est à l'origine de la définition expérimentale du pH :

$$pH_X = pH(E) + \frac{E_X - E_E}{k} \quad . \qquad -24-$$

pH_X est le pH expérimental d'une solution X inconnue et pH(E) la valeur conventionnelle attribuée à la solution étalon dans une échelle de pH. Cette définition expérimentale du pH a été adoptée par les organismes officiels des U.S.A., de la Grande-Bretagne et du Japon. Elle est préconisée par l'UNION INTERNATIONALE DE CHIMIE PURE ET APPLIQUEE (I U P A C). Des divergences subsistent néanmoins dans le choix des solutions étalons et leur valeur pH(E).

La comparaison des équations -23- et -24- permet de préciser la signification du pH expérimental par rapport au pH théorique car

$$pH_X = pH(E) - p(a_H)_E + p(a_H)_X - \frac{Ej_E - Ej_X}{k}. \qquad -25-$$

La valeur expérimentale pH_X représente exactement $(pa_H)_X$ si les deux conditions suivantes sont simultanément réalisées :

- la valeur pH(E) attribuée à la solution étalon dans l'échelle de pH est identique à $p(a_H)_E$ théorique.
- le potentiel de jonction liquide résiduel est nul.

β) Echelle du NATIONAL BUREAU OF STANDARDS (N.B.S.). Etalons primaires.

L'attribution d'une valeur pH(E) à certaines solutions étalons selon la méthode proposée par le N.B.S. (54a) conjugue des mesures expérimentales de f.e.m. de piles sans transport, et la convention de BATES-GUGGENHEIM (55). Cette convention porte sur l'expression du coefficient d'activité Cl^- dans la solution étalon additionnée de KCl, quand la concentration en KCl tend vers zéro. Des mesures ont été effectuées pour plusieurs solutions susceptibles d'être retenues comme solutions étalons. Chaque valeur de pH(E) attribuée à une solution étalon suffit pour définir une échelle de pH à l'aide de l'identité $pH(E) = p(a_H)_E$; le premier problème qui se pose est la concordance de ces différentes échelles, de façon que le pH expérimental mesuré par rapport à l'une quelconque des solutions étalons ne varie pas quand on change la solution étalon.

La concordance des échelles de pH a été vérifiée, à l'aide des mesures de f.e.m. de pile sans transport, en étudiant chaque solution étalon notée E', jouant le rôle de la solution inconnue par rapport à un étalon E. On compare ensuite la valeur expérimentale $pH_{E'}$, dans l'échelle de pH définie par E, $pH_{E'} = pH(E) + (E_{E'}-E_E)/k$, à celle pH(E') qui lui a été attribuée. Deux cas se présentent. Dans le premier, les deux valeurs sont égales (aux incertitudes expérimentales près) :

$$pH_{E'} - pH(E') = 0 \qquad -26-$$

et les échelles de pH fondées sur E et E' sont concordantes. Dans le deuxième, $pH_{E'}$ diffère de pH(E') d'une valeur supérieure aux

incertitudes expérimentales et les échelles de pH ne coïncident pas.

La signification de la concordance des échelles de pH est mise en évidence de la façon suivante. L'équation -25-, dans laquelle la solution E' remplace X, s'écrit :

$$pH_{E'} - p(a_H)_{E'} = pH(E) - p(a_H)_E - \frac{Ej_E - Ej_{E'}}{k}. \quad -27-$$

En introduisant la relation -26-, on obtient :

$$pH(E') - p(a_H)_{E'} = pH(E) - p(a_H)_E - \frac{Ej_E - Ej_{E'}}{k} \quad -28-$$

Puisque l'étalon E est le fondement de l'échelle de pH utilisée, $pH(E) = p(a_H)_E$. Une solution de l'équation -28- est que les deux égalités

$$pH(E') = p(a_H)_{E'}$$
$$Ej_E = Ej_{E'} \quad -29-$$

soient vérifiées simultanément. En d'autres termes, la concordance de deux échelles fondées sur E et E' signifie que l'identité $pH(E) = p(a_H)_E$ entraîne $pH(E') = p(a_H)_{E'}$, et vice-versa, en même temps que les potentiels de diffusion au contact de l'électrolyte du pont sont égaux.

Cinq étalons dits primaires, rangés entre 3,5 et 9,2 unités pH satisfont mutuellement l'équation -26-, à 0,004 unité pH près (*). Les échelles de pH fondées sur ces cinq

---

(*) Ce sont (54b) :

tartrate KH saturé à 25°C	pH(S) = 3,557	à 25°C
phtalate KH 0,05 m	" = 4,008	------
PO_4H_2K 0,025 m + PO_4HNa_2 0,025 m	" = 6,865	------
PO_4H_2K 0,008695m+PO_4HNa_2 0,03043 m	" = 7,413	------
Borax 0,01 m	" = 9,180	------

étalons coïncident donc et représentent l'échelle primaire de pH, définie par l'identité $pH(E) = p(a_H)_E$ appliquée à l'un quelconque des cinq étalons primaires. Dans cette échelle de pH, l'équation -25- devient :

$$pH_X = p(a_H)_X - \frac{Ej_E - Ej_X}{k} \quad . \qquad -30-$$

Ainsi, l'écart entre la valeur expérimentale et la valeur théorique du pH d'une solution inconnue est égal au potentiel de diffusion résiduel entre la solution inconnue et celui des cinq étalons primaires utilisés. Pour HCl 10^{-2}M, après étalonnage par le biphtalate de potassium 0.05M {pH(E) = 4.008 à 25°C}, PICKNETT (56) estime le potentiel de diffusion résiduel à 2,5mv, soit 0.04 unité pH à 25°C.

γ. Etalons secondaires du N.B.S.

L'étude d'une solution très acide devrait être faite par rapport à un étalon également acide, afin de diminuer le potentiel de jonction liquide résiduel.

La plus acide des solutions étalons proposées par le N.B.S. est le tétroxalate de potassium 0.05M {pH(E) = 1.679 à 25°C}. Il appartient aux étalons dits "secondaires". L'échelle de pH, fondée sur un étalon secondaire, n'est pas en concordance avec l'échelle de pH primaire. Dans le cas du tétroxalate de potassium (E'), par rapport à un étalon primaire (E), on trouve (54c) :

$$pH_{E'} - pH(E') \simeq 0.03 \quad . \qquad -31-$$

En introduisant cette relation dans l'équation -27-,

$$pH(E') - p(a_H)_{E'} = -0.03 + pH(E) - p(a_H)_E - \frac{Ej_E - Ej_{E'}}{k} \quad . \qquad -32-$$

Dans l'échelle primaire, pH(E) égale $p(a_H)_E$ quel que soit l'étalon

primaire utilisé ; par conséquent :

$$pH(E') - p(a_H)_{E'} = -0.03 - \frac{Ej_E - Ej_{E'}}{k} \quad . \qquad -33-$$

Cette équation rend compte de l'écart entre $pH(E')$ et $p(a_H)_{E'}$ de l'étalon E' dans l'échelle de pH primaire. Une échelle de pH secondaire fondée sur le tétroxalate de potassium 0.5M admet au contraire l'identité $pH(E')=p(a_H)_{E'}$. Le décalage entre les deux échelles est indiqué par l'équation -33-, mais n'est pas connu.

En résumé, le pH expérimental d'une solution inconnue est lu directement sur l'appareil. La signification absolue de ce pH mesuré est donnée par l'équation -25-. En simplifiant, à l'aide de $pH(E)=p(a_H)_E$, on obtient l'équation -30-, qui exprime cette fois la signification du pH mesuré dans l'échelle de pH choisie.

δ. Echelle de pH en milieu hydroorganique.

En milieu hydroorganique, il existe parfois des solutions étalons préparées dans le même milieu (*). En ce cas, les équations obtenues sont analogues à celles écrites pour l'eau. L'équation -34-, en particulier, remplace l'équation -30- :

$$p^S_S H_X = p({}^S_S a_H)_X - \frac{Ej_E^{S-W} - Ej_X^{S-W}}{k} \qquad -34-$$

Le potentiel de jonction liquide résiduel $Ej_E^{S-W}-Ej_X^{S-W}$ a des valeurs comparables à $Ej_E^{W-W}-Ej_X^{W-W}$, c'est-à-dire négligeables (57), de telle sorte que $p^S_S H$ constitue une aussi bonne approximation de $p^S_S(a_H)$ que $p^W_W H$ de $p^W_W(a_H)$ {équation -30-}.

Dans le cas contraire, quand il n'existe pas de solutions étalons en milieu hydroorganique, des tentatives (57, 59, 63-65) ont été faites pour interpréter en termes de $p^S_S a_H$

(*) Solutions étalons dans le méthanol-eau (57,58), dans l'éthanol-eau (59,60), dans l'acétonitrile (61) et dans le diméthylsulfoxide-eau (62).

les valeurs expérimentales mesurées après étalonnage en milieu aqueux, qui sont, (cf. relation 24)

$$ {}^{W}_{W}pH(E) + \frac{{}^{S}E_{X} - {}^{S}E_{E}}{k} \qquad -35- $$

Certaines de ces tentatives sont empiriques (63,64), elles consistent à corriger le pH expérimental à l'aide d'un terme constant dont il n'est pas donné d'expression théorique.

La f.e.m. d'une pile avec diffusion est exprimée par l'équation -21-. Prenons pour électrolyte de la pile une solution étalon aqueuse, et rapportons nos grandeurs à l'infinie dilution en milieu aqueux. L'équation -21- s'écrit :

$$ {}^{W}E_{E} = {}^{W}_{W}E^{\circ\prime} - \frac{RT}{F} \text{Log } ({}^{W}_{W}a_{H^+})_{E} + Ej^{W=W}_{E} \; . \qquad -36- $$

Si maintenant l'électrolyte est la solution inconnue X préparée en milieu solvant S, on obtient :

$$ {}^{S}E_{X} = {}^{W}_{W}E^{\circ\prime} - \frac{RT}{F} \text{Log } ({}^{S}_{W}a_{H^+})_{X} + Ej^{S-W}_{X} \; . \qquad -37- $$

Les équations -36- et -37- sont écrites en supposant implicitement que ${}_{W}E^{\circ}{}_{H^+/H2} = 0$. L'équation -37- peut prendre une autre forme quand les grandeurs sont rapportées à l'infinie dilution dans le milieu S

$$ {}^{S}E_{X} = {}^{W}_{W}E^{\circ\prime} - {}_{S}E^{\circ}{}_{H^+/H2} - \frac{RT}{F} \text{Log } ({}^{S}_{S}a_{H^+})_{X} + Ej^{S-W}_{X} \; . \qquad -38- $$

Avec la convention ${}_{S}E^{\circ}{}_{H^+/H2} = 0$, cette expression se simplifie :

$$ {}^{S}E_{X} = {}^{W}_{W}E^{\circ\prime} - \frac{RT}{F} \text{Log } ({}^{S}_{S}a_{H^+})_{X} + Ej^{S-W}_{X} \; . \qquad -40- $$

Cependant, la relation -39- utilisée par DE LIGNY et coll. (59,66), ne vaut que pour un milieu solvant donné et ne peut être comparée à -36-.

En soustrayant -36- à -37-, on obtient :

$$ {}^{S}E_X - {}^{W}E_E = k.p({}^{S}_{W}a_H)_X - k.p({}^{W}_{W}a_H)_E + Ej_X^{S-W} - Ej_E^{W-W} \quad . \qquad -40- $$

Dans l'échelle de pH définie par l'étalon aqueux, $p^{W}_{W}H(E) = p({}^{W}_{W}a_H)_E$. Dans ces conditions, l'équation -40- devient :

$$ p^{W}_{W}H(E) + \frac{{}^{S}E_X - {}^{W}E_E}{k} = p({}^{S}_{W}a_H)_X + \frac{Ej_X^{S-W} - Ej_E^{W-W}}{k} \quad . \qquad -41- $$

Le terme de gauche représente par définition le pH expérimental. Puisque le pH expérimental est égal au terme de droite, il doit avoir pour symbole $p^{S}_{W}H$ et non $p^{S}_{S}H$. Ainsi,

$$ p^{S}_{W}H_X = p({}^{S}_{W}a_H)_X + \frac{Ej_X^{S-W} - Ej_E^{W-W}}{k} \quad . \qquad -42- $$

On appelle "effet primaire de milieu pour l'ion i", le coefficient d'activité de cet ion i dans une solution infiniment diluée en milieu solvant S, rapportée à l'infinie dilution en milieu aqueux. L'effet primaire de milieu ${}_{m}\gamma_i$ est défini par l'équation

$$ {}^{S}_{W}\gamma_i = {}^{S}_{S}\gamma_i \cdot {}_{m}\gamma_i \quad . \qquad -43- $$

${}^{S}_{S}\gamma_i$ coefficient d'activité ionique rapporté à l'infinie dilution dans le milieu solvant S, est souvent appelé "effet de sel". Compte tenu de cette nouvelle définition, l'équation -42- s'écrit :

$$ p^{S}_{W}H_X = p({}^{S}_{S}a_H)_X - \log {}_{m}\gamma_H + \frac{Ej_X^{S-W} - Ej_E^{W-W}}{k} \quad . \qquad -44- $$

En posant (20) :

$$\overline{Ej} = \frac{Ej_X^{S-W} - Ej_E^{W-W}}{k} \qquad -45-$$

et

$$\delta = \overline{Ej} - \log_m \gamma_H \ , \qquad -46-$$

l'équation se met sous la forme :

$$p_W^S H_X = p({}_S^S a_H)_X + \delta \ . \qquad -47-$$

$-\delta$ est la correction à apporter au pH lu pour obtenir $p({}_S^S a_H)_X$. La détermination de δ offre donc le moyen de rapporter une échelle de pH en milieu hydroorganique à celle existant en milieu aqueux.

δ peut être considéré comme une grandeur expérimentale, nécessitant des mesures conjointes de f.e.m. de piles avec et sans jonction liquide. En effet, l'équation -45- montre qu'on peut calculer à partir de la mesure de f.e.m. de pile sans diffusion

$$p_W^S(a_H \gamma_{Cl})_X = \frac{{}^S E_X - {}^W E^\circ}{k} + \log(m_{Cl^-})_X \ . \qquad -48-$$

En retranchant $p_W^S(a_H \gamma_{Cl})_X$ au pH expérimental $p_W^S H_X$, on obtient

$$p_W^S H - p_W^S(a_H \gamma_{Cl}) = p({}_S^S a_H) + \delta - p_W^S(a_H \gamma_{Cl})$$

$$= + \log {}_S^S \gamma_{Cl^-} + \log_m \gamma_{H^+} \cdot {}_m \gamma_{Cl^-} + \delta . \qquad -49-$$

Dans l'équation -49-, les termes de gauche sont directement mesurés ou calculés à partir de grandeurs expérimentales. Parmi ceux de droite, $\log {}_S^S \gamma_{Cl}$ peut être évalué à l'aide d'une des représentations admises pour les coefficients d'activité ; $\log_m \gamma_H \cdot {}_m \gamma_{Cl}$ est calculé par la relation -50- :

$$\log_m \gamma_H \cdot {}_m \gamma_{Cl} = \frac{{}^W E^\circ_{AgCl/Cl^-} - {}^S E^\circ_{AgCl/Cl^-}}{k} \ . \qquad -50-$$

Etablie à l'aide des équations -14- et -15- appliquées à HCl, l'expression -49- permet alors de calculer δ.

Des tableaux de valeurs de δ ont été établis (*). δ, égal à $\overline{Ej} - \log_m \gamma_H$, où $\log_m \gamma_H$ est un terme théoriquement constant pour un solvant et une température donnés, sera caractéristique du solvant à une température donnée, dans la mesure où le potentiel de jonction liquide résiduel $\overline{Ej}$ est indépendant de la nature de l'électrolyte.

b) Electrode de verre

α. Milieu aqueux.

L'expression de la f.e.m. d'une pile avec diffusion comportant une électrode de verre à la place d'une électrode à hydrogène est obtenue à l'aide des expressions -6- et -12- des potentiels d'électrodes. L'électrode de verre étant anode

$$E' = E^{\circ\prime}_{Hg_2Cl_2/Cl^-} - E^{\circ}_{v} + \frac{RT}{F} \text{Log } a_{H^+} + Ej \qquad -51-$$

Cette équation peut être utilisée de la même façon que l'équation -21- puisque E°_{v} est supposé constant. En appliquant successivement les relations -51- et -21- à deux solutions, étalon E et inconnue X, on montre que

$$E_X - E_E = -(E'_X - E'_E) \quad , \qquad -52-$$

relation analogue à -20- obtenue dans le cas de piles sans diffusion. La définition expérimentale du pH {équation -24-} peut être étendue aux piles comportant une électrode de verre

---

(*) milieu méthanol-eau (57,67,68ab), éthanol-eau (57,63b, 65c, 68a, 70, 69), dioxanne-eau (63ac, 68a, 71), divers (68,72).

$$pH_X = pH(E) + \frac{E_X - E_E}{k} = pH(E) - \frac{E'_X - E'_E}{k} \quad . \qquad -53-$$

β. Milieu hydroorganique.

En milieu hydroorganique, toutes les relations restent les mêmes qu'en milieu aqueux. La définition expérimentale du pH est plus précisément

$$p^S_W H = p^W_W H(E) - \frac{^W E'_X - {}^S E'_E}{k} \quad . \qquad -54-$$

III/ - DETERMINATION DU pK D'UN CATION ACIDE FORT

1. Principe.

La constante d'acidité d'un cation acide participant à l'équilibre $RH_2^+ + SH \rightleftharpoons RH + SH_2^+$ est définie par :

$$K_a(RH_2^+) = \frac{a_{RH} \cdot a_{H^+}}{a_{RH_2^+}} = K \qquad -55-$$

que nous noterons K par la suite, puisqu'aucune ambiguité n'est à craindre. On peut définir la constante apparente K' par la relation :

$$K = K' \frac{\gamma_{RH}}{\gamma_{RH_2^+}} \quad , \qquad -56-$$

avec

$$K' = a_{H^+} \frac{m_{RH}}{m_{RH_2^+}} \quad . \qquad -57-$$

En milieu hydroorganique, K et K' s'écrivent :

${}^{S}_{W}K$ et ${}^{S}_{W}K'$ si les activités et coefficients d'activité correspondants sont ${}^{S}_{W}a_i$ et ${}^{S}_{W}\gamma_i$

${}^{S}_{S}K$ et ${}^{S}_{S}K'$ si les activités et coefficients d'activité correspondants sont ${}^{S}_{S}a_i$ et ${}^{S}_{S}\gamma_i$.

A/ Pile sans jonction liquide.

a) Calcul de pK'

En introduisant l'expression de K' -57- dans celle de la f.e.m. de la pile sans jonction liquide, donnée par l'équation -14-, on obtient :

$$E - E^{\circ}_{AgCl/Cl^-} + k \log m_{Cl^-} \cdot \frac{m_{RH2^+}}{m_{RH}} = - k \log K' \gamma_{Cl^-} \qquad -58-$$

ou encore :

$$pK' = \frac{E - E^{\circ}}{k} + \log m_{Cl^-} \cdot \frac{m_{RH2^+}}{m_{RH}} + \log \gamma_{Cl^-} \qquad -59-$$

On peut exprimer m_{Cl^-} , m_{RH2^+} et m_{RH} à partir de la composition initiale de la solution,

$$\left.\begin{array}{lll} RH = m_1 & & \text{partiellement dissocié} \\ HCl = m_2 & \Big| & \\ KCl = m_3 & \Big| & \text{totalement dissociés,} \\ KOH = m_4 & \Big| & \end{array}\right. \qquad -60-$$

en écrivant les équations relatives à la conservation des masses et à l'électro-neutralité de la solution :

$$\begin{array}{l} m_{Cl^-} = m_2 + m_3 \\ m_{K^+} = m_3 + m_4 \\ m_1 = m_{RH} + m_{RH2^+} \end{array} \qquad -61-$$

$$m_{H^+} + m_{RH2^+} + m_{K^+} = m_{Cl^-} + m_{OH^-} \quad . \qquad -62-$$

On néglige m_{OH^-} devant les autres molalités, car le milieu est fortement acide ; on trouve alors :

$$\begin{aligned} m_{RH2^+} &= m_2 - m_4 - m_{H^+} = N \\ m_{RH} &= m_1 - m_2 + m_4 + m_{H^+} = M \quad , \end{aligned} \qquad -63-$$

et pour la force ionique de la solution :

$$\mu = m_2 + m_3 \quad . \qquad -64-$$

Le calcul de pK' par les équations -59- et -65- nécessite celui de m_{H^+} et celui de $\log\gamma_{Cl^-}$. HARNED (73) indique un moyen de calculer m_{H^+} quand il n'est plus négligeable devant les autres concentrations m_2-m_4 et $m_1-(m_2-m_4)$. A partir de l'équation -14- donnant la f.e.m. de la pile sans jonction liquide, on peut écrire :

$$-\log m_{H^+} = \frac{E - E^\circ}{k} + 2\log\gamma_{\pm HCl} + \log m_{Cl^-} \qquad -65-$$

où $\gamma_{\pm HCl}$, égal à $\sqrt{\gamma_{H^+}\cdot\gamma_{Cl^-}}$ par définition, est le coefficient d'activité ionique moyen de HCl dans la solution $RH(m_1)$ + $HCl(m_2-m_4)$ + $KCl(m_3+m_4)$. Le calcul de pK' devient un problème d'évaluation de $\gamma_{\pm HCl}$ et de γ_{Cl^-}, et nécessite à ce niveau des hypothèses extrathermodynamiques. Nous avons fait les hypothèses suivantes :

. <u>1ère hypothèse</u> (H1) - Le coefficient d'activité ionique de Cl^- en solution $RH(m_1)$ + $HCl(m_2-m_4)$ + $KCl(m_3+m_4)$ est égal au coefficient d'activité ionique moyen de HCl dans cette même solution

$$\gamma_{Cl^-} = \gamma_{\pm HCl} \qquad -66-$$

. 2ème hypothèse (H2) - Le coefficient d'activité ionique moyen de HCl dans le mélange $RH(m_1)$ + $HCl(m_2-m_4)$ + $KCl(m_3+m_4)$ de force ionique $\mu=m_2+m_3$, symbolisé $\gamma_{\pm HCl}\{RH, HCl(m_2-m_4), KCl(m_3+m_4)\}$ est égal :

- à $\gamma_{\pm HCl}$ dans une solution pure de HCl de force ionique $\mu=m_2+m_3$. C'est le cas A.

$$\gamma_{\pm HCl}\{RH, HCl(m_2-m_4), KCl(m_3+m_4)\} = \gamma_{\pm HCl}\{HCl(m_2+m_3)\} \quad -67-$$

Les valeurs de $\gamma_{\pm HCl}$ en solution pure de HCl dans le dioxanne-eau ont été mesurées par HARNED et OWEN (74).

- à $\gamma_{\pm HCl}$ dans une solution mixte $HCl(m_2-m_4)$ + $KCl(m_3+m_4)$ de force ionique $\mu=m_2+m_3$. C'est le cas B.

$$\gamma_{\pm HCl}\{RH, HCl(m_2-m_4), KCl(m_3+m_4)\} = \gamma_{\pm HCl}\{HCl(m_2-m_4), KCl(m_3+m_4)\} \quad -68-$$

Les valeurs de $\gamma_{\pm HCl}$ en solution mixte de HCl + KCl peuvent être calculées par la règle de HARNED (75) :

$$\log\gamma_{\pm HCl}\{HCl(m_2-m_4), KCl(m_3+m_4)\} = \log\gamma_{\pm HCl}\{HCl(m_2+m_3)\} - \alpha(m_3+m_4). \quad -69-$$

Dans cette expression, nous supposons que le coefficient α , qui dépend de la nature des électrolytes en mélange et de la molalité totale, est indépendant de la nature du solvant. α s'est, en effet, avéré indépendant du pourcentage de méthanol dans les solvants méthanol-eau (76).

- à $\gamma_{\pm HCl}$ dans une solution de force ionique $\mu=m_2+m_3$ calculé à l'aide de l'expression de DEBYE et HUCKEL :

$$\log\gamma_{\pm HCl}\{RH, HCl(m_2-m_4), KCl(m_3+m_4)\} = -\frac{S''\sqrt{(m_2+m_3)}}{1 + A''a\sqrt{m_2+m_3}} \quad . \quad -70-$$

Les valeurs du paramètre "a" sont 0(cas C_1), 3,85Å(cas C_2), 6Å (cas C_3). Les termes $A''=A\sqrt{2do}$ et $S''=S\sqrt{2do}$ sont calculés à partir des coefficients (*) S et A de la théorie de DEBYE et HUCKEL. Les données nécessaires, propres aux milieux dioxanne-eau, ont été rassemblées par HARNED et OWEN (74). La masse volumique des solutions est assimilée à la masse volumique do du solvant pur.

Les équations -20-, -59-, -61-, -63- et -65- et les hypothèses ci-dessus H1 et H2 permettent le calcul de pK'. Lors d'un dosage, m_1, m_2, et m_3 sont constants, à l'effet de dilution près, m_4 varie ; la force ionique $\mu=m_2+m_3$ est constante. La constante apparente K', compte tenu de la relation -56-, dépend de la force ionique de la solution, de même que les coefficients d'activité, puisque K est constant pour un milieu solvant et une température donnés. Chaque dosage effectué à force ionique différente, μ_1, μ_2, etc... conduit à pK'_{μ_1}, pK'_{μ_2}, etc...

b) Détermination de pK

La relation -56- entre K et K' s'écrit encore :

$$pK' = pK - \log\frac{\gamma_{RH2^+}}{\gamma_{RH}} \quad . \qquad -71-$$

Nous avons fait l'hypothèse suivante :

. 3ème hypothèse (H3) - Le logarithme du rapport des coefficients d'activité $\gamma_{RH2^+}/\gamma_{RH}$ a pour expression :

$$\log\frac{\gamma_{RH2^+}}{\gamma_{RH}} = \frac{-S''\sqrt{\mu}}{1 + A''a\sqrt{\mu}} \qquad -72-$$

(*) $$S = \frac{1}{2,303}\left|\frac{\pi N\varepsilon^6}{1000(DkT)^3}\right|^{1/2}$$

$$A = \left|\frac{4\pi\varepsilon^2 N}{1000(DkT)}\right|^{1/2}$$

N : nombre d'AVOGADRO
ε : charge électronique
D : constante diélectrique du solvant
k : constante de Boltzman
T : température absolue

ou $$\log\frac{\gamma_{RH2^+}}{\gamma_{RH}} = \frac{-S''\sqrt{\mu}}{1 + A''a\sqrt{\mu}} + B\mu \qquad -73-$$

Avec cette hypothèse, pK est l'ordonnée à l'origine des courbes représentant :

$$pK' = f\left|\frac{\sqrt{\mu}}{1 + A''a\sqrt{\mu}}\right| \qquad -74-$$

ou $$pK' - \frac{S''\sqrt{\mu}}{1 + A''a\sqrt{\mu}} = f(\mu) \quad . \qquad -75-$$

B/ Piles avec jonction liquide.

Nous avons vu que les mesures de f.e.m. de piles avec jonction conduisaient à $p^S_W H$ {équation -54-}, à partir duquel on calcule $p^S_S a_H = p^S_W H - \delta$ {équation -47-}.

a) Mesure de δ

La détermination de pK exige la connaissance préalable de δ. La méthode indiquée par BATES et précédemment rapportée {équation -49-} nécessite une double mesure, de f.e.m. de piles sans jonction liquide pour déterminer $p(a_H\gamma_{Cl})$, de f.e.m. de pile avec jonction liquide pour déterminer $p^S_W H$. En choisissant, comme VAN UITERT et HAAS (63a), des solutions mixtes d'acide chlorhydrique et de chlorure alcalin, on peut s'abstenir de la première mesure et utiliser à la place les valeurs expérimentales des coefficients d'activité de HCl dans ces solutions. Plus précisément, la relation -47- appliquée à une solution $HCl(m_2-m_4)$ + $KCl(m_3+m_4)$ conduit à :

$$\delta = p^S_W H + \log(m_2-m_4).{}^S_S\gamma_{H^+} \quad . \qquad -76-$$

$p^S_W H$ est la valeur de pH lu, correspondant à la solution HCl + KCl en milieu hydroorganique. Le calcul de δ demande

alors une hypothèse extrathermodynamique, relative à γ_{H^+}.

. 4ème hypothèse (H4) - Le coefficient d'activité de H^+ en solution $HCl(m_2-m_4) + KCl(m_3+m_4)$ est égal au coefficient d'activité ionique moyen de HCl dans cette solution :

$$\gamma_{H^+}\{HCl(m_2-m_4), KCl(m_3+m_4)\} = \gamma_{\pm HCl}\{HCl(m_2-m_4), KCl(m_3+m_4)\} \quad -77-$$

En pratique, chaque dosage de solution RH+HCl+KCl à force ionique donnée, est précédé d'un dosage de HCl+KCl de même molalité.

b) Valeurs de pK' et de pK

Quand δ est connu, l'équation -47- permet le calcul de $p^S_S a_H$ à partir du pH lu $p^S_W H$. En laissant maintenant de côté les indices et les exposants des activités qui sont les mêmes pour K, K', a_i et γ_i, nous réécrivons la relation -57- définissant K', pour faire apparaître pa_H. On obtient

$$pK' = pa_H + \log\frac{m_{RH2^+}}{m_{RH}} \quad , \qquad -78-$$

c'est-à-dire, en explicitant m_{RH2^+}/m_{RH} {équation -63-} :

$$pK' = pa_H + \log\frac{m_2-m_4-m_{H^+}}{m_1-m_2+m_4+m_{H^+}} \quad ; \qquad -79-$$

de plus :

$$-\log m_{H^+} = pa_H + \log\gamma_{H^+} \quad . \qquad -80-$$

Compte tenu de la définition de $\gamma_{\pm HCl}=\sqrt{\gamma_{Cl^-}\cdot\gamma_{H^+}}$, l'hypothèse H1 {équation -66-} permet également d'évaluer γ_{H^+} :

$$\gamma_{H^+} = \gamma_{\pm HCl} \quad . \qquad -81-$$

On peut calculer pK' à l'aide des équations -79- et -80- et des hypothèses H1 et H2. Ces valeurs de pK' sont traitées comme précédemment dans le cas des piles sans jonction liquide.

2. Partie expérimentale.

A/ Purification des réactifs et préparation des solutions mères.

Le dioxanne de qualité technique est purifié par reflux et distillation fractionnée sur soude puis sur sodium.

L'acide chlorhydrique fumant est de qualité "Merck pour analyse". Les solutions de HCl en milieu solvant sont préparées par pesées successives de la solution mère normale aqueuse, de dioxanne et d'eau. Ces solutions sont dosées par potentiométrie à l'aide de borax dissous en solvant dioxanne-eau.

La potasse est décarbonatée de façon analogue à la soude (77). Les solutions en milieu hydroorganique sont préparées comme celles de HCl à partir de la solution mère aqueuse. Leur titre est déterminé par potentiométrie à l'aide de biphtalate de potassium. Elles sont conservées et prélevées sous atmosphère d'azote.

Le chlorure de potassium de qualité "Merck pour analyse" contient 0,005 % de bromure au maximum.

Le picolinthioamide est un produit RASCHIG utilisé tel quel. Le picolinamide a été préparé au laboratoire, par action de l'ammoniaque en solution aqueuse à 28 % sur le picolate de méthyle (78). Nous avons obtenu le picolate de méthyle, en formant en intermédiaire le chlorure de l'acide picolique (79).

L'eau bidistillée est bouillie. Elle est refroidie avec barbotage d'azote et conservée sous atmosphère d'azote.

L'incertitude relative sur les molarités des solutions de HCl et de KOH, due aux erreurs sur les masses et le volume est estimée à 1 ‰ .

B/ Electrodes et étalonnage.

Toutes les mesures de f.e.m. et de pH ont été effectuées à l'aide d'un pH mètre RADIOMETER 4 qui permet des lectures à 0,3mv près, ou 0,005 unités pH.

Les électrodes de verre (4 électrodes RADIOMETER G 202 B et 1 G 202 C) sont conservées 24 heures avant emploi dans une solution de dioxanne-eau, à la température ambiante. Après dosage, elles sont replongées 24 heures dans l'eau, avant d'être reconditionnées en milieu hydroorganique. Les électrodes au calomel RADIOMETER K 401 à jonction par tampon poreux sont conservées sèches. Avant emploi, elles sont immergées dans de l'eau bidistillée bouillie, maintenue à 25°C, pendant une heure minimum. Leur potentiel d'écart en solution de KCl saturé peut atteindre 1mv. On emploie donc la même électrode pour l'étalonnage et la mesure. Les électrodes AgCl-Ag ont été, soit fournies par RADIOMETER (P 501), soit préparées par MAUGER (80) en recouvrant un fil de platine par électrolyse (12h, 2 mA cm^{-2}) d'une solution de cyanure double d'argent et de potassium à 10g/l renouvelée toutes les quatre heures. Un pont de KCl saturé dans l'agar-agar sépare les compartiments anodique et cathodique pendant l'électrolyse. Le fil argenté est chloruré par électrolyse (1h30 sous 1 mA cm^{-2}, à l'abri de la lumière) d'une solution décinormale d'acide chlorhydrique, conservée d'une préparation à l'autre. Les électrodes obtenues sont de couleur brune. Leur potentiel d'écart est nul à la précision de nos mesures.

Dans le cas des piles avec jonction liquide, l'appareil est étalonné à l'aide de tétroxalate de potassium 0.05M de pH(E)= 1,679 à 25°C. Nous avons adopté les temps suivants pour tous les étalonnages :

0 mn	la solution étalon est versée dans le récipient de titration thermostaté . L'agitateur magnétique est mis en marche et l'électrode de verre introduite aussitôt.
30 mn	introduction de l'électrode au calomel.
35 mn	l'agitation est interrompue et le pHmètre réglé sur la valeur pH(E) de la solution étalon.

45 mn — le réglage est refait.

55 mn — le réglage est vérifié et rectifié si nécessaire.

65 mn — le réglage est vérifié. Sa variation depuis le temps 45 mn est toujours inférieure à 0,005 unité pH. Les électrodes de verre et au calomel sont rincées, séchées et replongées respectivement dans les solutions de dioxanne-eau et dans l'eau.

125 mn — début du dosage (les solutions à doser ont été préparées au cours de ces deux heures).

Dans le cas des piles sans jonction liquide, l'électrode de verre ne change pas de milieu solvant. L'étalonnage, ou mesure préalable de la f.e.m. E'_E d'une pile dont l'électrolyte est HCl, demande quelques minutes quand la solution et les électrodes sont en équilibre thermique.

C/ Dosage.

Les solutions de produit organique, en présence de KCl, sont préparées par pesées successives du produit organique, de KCl, du dioxanne-eau et de l'eau (la dissolution de RH et de KCl s'effectue mal si l'eau est introduite avant le dioxanne, pour les pourcentages de dioxanne-eau utilisés). La fiole est plongée dans un thermostat réglé à la température ambiante pour dissiper plus rapidement les effets des chaleurs de mélange des constituants.

Les dosages sont effectués dans un récipient de titration à double enveloppe thermostatée. Un courant d'azote, barbotant dans un solvant de même composition que celui dans lesquels seront effectuées les mesures, balaie le récipient vide. Il sera réduit à un bulle à bulle très lent pendant les mesures. Une résistance chauffante empêche la condensation de la solution sur le couvercle du récipient de titration. La température de la solution est maintenue à 25°±0,1°C. Le mélange des solutions est réalisé grâce à un agitateur magnétique, arrêté pendant les mesures.

V_1 ml de solution de molarité M_1 en produit organique, et M_3 en KCl, ajoutés à V_2 ml d'acide chlorhydrique (M_2) sont dosés par une solution de potasse (M_4). On utilise une burette de 3 ml au 1/100 de ml munie d'une pointe de burette en platine. Les gouttes ont ainsi un volume plus régulier de 0,009 ml à 0,013 ml suivant la masse volumique de la solution. Soit x le volume de potasse versé, les concentrations molaires sont obtenues par les équations suivantes :

$$C_1 = \frac{V_1 M_1}{V_1+V_2+x} \qquad C_2 = \frac{V_2 M_2}{V_1+V_2+x}$$

$$C_3 = \frac{V_1 M_3}{V_1+V_2+x} \qquad C_4 = \frac{x M_4}{V_1+V_2+x}$$

Les volumes V_1 (environ 25 ml), V_2 (environ 10 ml) et x sont mesurés à l'aide de pipettes et burettes préalablement étalonnées.

On calcule ensuite les molalités correspondantes à l'aide de la masse volumique du solvant pur. L'échelle de concentration molale est utilisée pour toutes les concentrations, coefficients d'activité et pH.

3. Résultats.

A/ Valeurs de δ.

Les valeurs de δ que nous avons obtenues ne sont pas spécifiques du milieu solvant.

Elles dépendent de la force ionique du milieu, et dans une faible mesure de la concentration en ion H^+ de la solution. Le tableau 8 rassemble les valeurs de δ en fonction de celles de $\mu=m_2+m_3$ et de celles de $m_{H^+}=m_2-m_4$. La molalité m_2 est constante (à l'effet de dilution près) et égale à 0,04.

TABLEAU 8 Valeurs de δ (*) en fonction de $m_{HCl} = m_2 - m_4 = m_{H^+}$ et de $\mu = m_2 + m_3$

(a) Dioxanne-eau 20 %. m_2=Cte=0.04

m_2+m_3 / m_2-m_4	0.040	0.070	0.082[5]	0.120	0.160	0.250
0.040	0.042	0.046	0.048	0.052	0.055	0.061
0.035	0.042	0.046	0.047	0.051	0.054	0.059
0.030	0.041	0.046	0.047	0.050	0.053	0.058
0.025	0.041	0.045	0.047	0.050	0.052	0.057
0.020	0.041	0.045	0.046	0.049	0.051	0.056
0.015	0.041	0.044	0.045	0.048	0.050	0.055
0.010	0.041	0.044	0.045	0.047	0.049	0.054
0.008	0.041	0.044	0.045	0.047	0.048	0.053
0.006	0.040	0.043	0.044	0.046	0.047	0.052
0.005	0.040	0.043	0.043	0.045	0.046	0.051

(b) Dioxanne-eau 45 %. m_2=Cte=0.04

m_2+m_3 / m_2-m_4	0.040	0.070	0.082[5]	0.120	0.160	0.250
0.040	0.128	0.149	0.154	0.169	0.168	-
0.035	0.123	0.143	0.148	0.158	0.165	-
0.030	0.120	0.136	0.142	0.151	0.160	-
0.025	0.118	0.131	0.137	0.147	0.157	-
0.020	0.117	0.129	0.133	0.143	0.154	-
0.015	0.113	0.125	0.129	0.139	0.150	-
0.010	0.105	0.115	0.120	0.130	-	-

(*) Les valeurs de δ figurant dans ces tableaux ont été lissées à l'aide des courbes $\delta_{\mu=cte} = f(m_{H^+})$. L'écart entre les valeurs

.../

Nous avons tracé les courbes représentant $\delta_{\mu=cte} = f(m_{H^+})$ et $\delta_{m_{H^+}=cte} = f(\mu)$ {figure 1}.

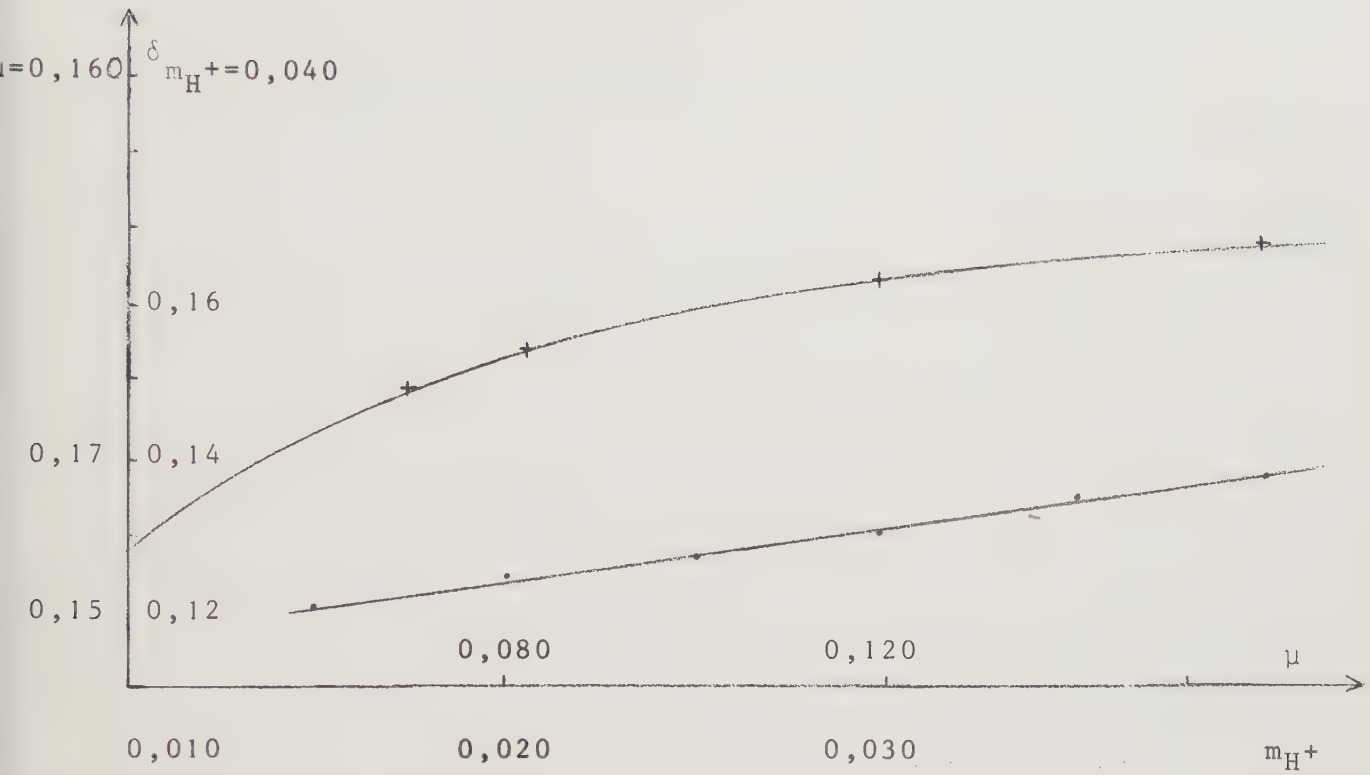


FIGURE 1

Courbes représentatives de (a) $\delta_{m_{H^+}=cte} = f(\mu)$ pour $m_{H^+} = 0.040$

(b) $\delta_{\mu=cte} = f(m_{H^+})$ pour $\mu = 0.160$

en milieu dioxanne-eau 45 %.

On constate que seules les variations de $\delta_{\mu=cte} = f(m_{H^+})$ sont linéaires, si $m_{H^+} = m_2 - m_4$ est supérieur à 0.005 en milieu dioxanne-eau 20 % et 0.015 en milieu

---

expérimentales et les valeurs lissées est $\leqslant \pm 0.004$ dans le dioxanne-eau 20 % et $\leqslant \pm 0.007$ dans le dioxanne-eau 45 %. L'incertitude sur δ ($\Delta\delta = \pm 0.015$) a été calculée dans l'appendice 2.

dioxanne-eau 45 %. Le terme δ atteint parfois des valeurs négatives quand $m_2-m_4 \to 0$, point de neutralisation. La pente des droites représentatives augmente avec la force ionique μ, et le pourcentage en solvant organique.

La difficulté était de sélectionner chaque valeur de δ à retrancher au p^S_WH lu pour calculer $p^S_Sa_H$ {équation -47-}. Puisque δ varie en même temps que m_{H^+} et μ , nous avons fait l'hypothèse que δ était fonction uniquement de ces variables. Cette hypothèse est compatible avec la définition de δ {équation -46-} qui met en jeu un terme dépendant du pH et de la force ionique de la solution (le potentiel de diffusion résiduel), et un terme constant (l'effet primaire de milieu sur l'ion H^+). Nous avons donc établi (*) les tables $\delta=f(\mu,m_{H^+})$. Lors de l'application ultérieure aux solutions $RH(m_1)$, $HCl(m_2-m_4)$, $KCl(m_3+m_4)$, la valeur de δ à retrancher à chaque p^S_WH sera celle correspondant à la même force ionique (dont l'expression est encore m_2+m_3), et à la même concentration m_{H^+} (qui n'est plus exprimée par m_2-m_4) . La concentration m_{H^+} est inconnue à priori, et son calcul nécessite la connaissance de la valeur de δ. Il faut donc procéder par approximations successives. On prend pour première valeur de m_{H^+} celle de m_2-m_4 ; la valeur de δ obtenue à l'aide des tables sert à calculer $p^S_S(a_H)$ {équation -47-} que l'on reporte dans l'équation -80- pour améliorer m_{H^+} jusqu'à obtention d'une valeur constante.

B. Valeurs de pK.

a) Constante apparente pK'

Les valeurs de $pK'_{\mu=cte}$, correspondant à un dosage, devraient être identiques à l'effet de dilution près.

(*) Il a suffit de former les tableaux de correspondances $\delta_S = f(p^S_WH)$, $\mu = m_2+m_3 = f(p^S_WH)$ et $m_{H^+} = m_2-m_4 = f(p^S_WH)$; p^S_WH a été ensuite éliminé pour établir la table à double entrée cherchée.

En pratique, elles dépendent du volume x de KOH ajouté d'une façon beaucoup plus importante que le laisse prévoir la faible variation de μ due à la dilution (*).

Nous avons étudié l'influence sur la variation de $pK'_{\mu=cte}$ du rapport tampon N/M, lui même fonction complexe du volume x de KOH ajouté. L'expression du rapport tampon est en effet {équation -61-} :

$$\frac{m_{RH2^+}}{m_{RH}} \equiv \frac{N}{M} = \frac{m_2 - m_4 - m_{H^+}}{m_1 - (m_2 - m_4 - m_{H^+})} \qquad -82-$$

expression dans laquelle m_4 et m_{H^+} varient avec x. La relation -59- prévoit que pK' n'est pas non plus une fonction simple de N/M, car E et γ_{Cl^-} dépendent de x. Les courbes expérimentales représentant $pK'_{\mu=cte} = f(N/M)$ que nous avons obtenues, comportent en général trois parties (figure 2). La première correspond aux valeurs les plus élevées de N/M ; le volume de KOH ajouté est petit et l'incertitude sur ce volume élevée ; les points expérimentaux sont diffus. Quand le volume de KOH augmente (deuxième partie), les points expérimentaux se répartissent sur une droite . La pente de ces droites est positive, c'est-à-dire que pK' augmente avec N/M (aux faibles valeurs de μ cette pente peut être faiblement négative). Une troisième partie, observée en général quand N/M < 0,2 correspond à une brusque variation de pK' qui annonce la neutralisation.

(*) En effet, les volumes initial et final des solutions étant 35 et 37 ml, la variation de force ionique due à la dilution est $d\mu/\mu \# -2/35$. On obtient $d\mu = 2{,}3.10^{-3}$; $9{,}2.10^{-3}$ et $1{,}4.10^{-2}$, respectivement pour $\mu = 0{,}04$; 0,16 et 0,25. Une expression approchée de pK' est $pK' = pK + 0{,}5\sqrt{\mu}/(1+\sqrt{\mu})$ dont on tire $d(pK') = d\mu/4(1+\sqrt{\mu})^2$. Les variations de pK' justifiées par la dilution sont respectivement $0{,}001^5$; 0,003 ; 0,003 au cours des dosages pour lesquels $\mu = 0{,}04$; 0,16 et 0,25 , c'est-à-dire une variation maximale de 0,003. Or des différences de 0,03 à 0,10 unité pH ont été constatées entre les valeurs de $pK'_{\mu=cte}$ correspondant à un dosage.

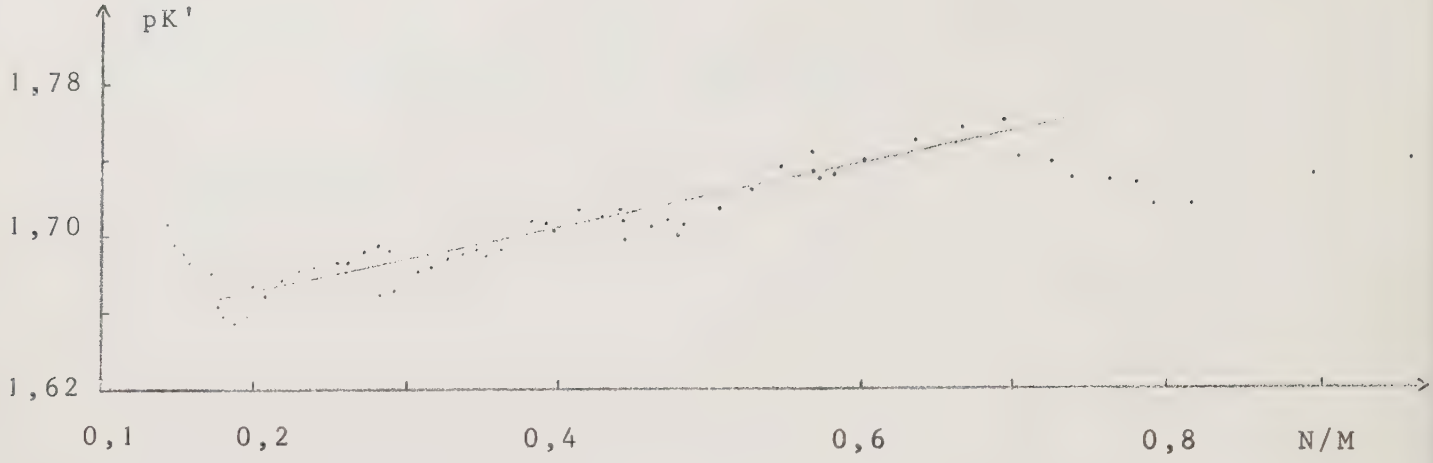


FIGURE 2

Courbes représentant $(pK'_{\mu=0,155})_{C_3} = f(N/M)_{C_3}$

Cas du picolinamide en MILIEU DIOXANNE-EAU 45 %

(Pile avec jonction liquide)

La fraction linéaire de ces courbes, limitée inférement à N/M=0,2, a une limite supérieure déterminée par le choix des concentrations m_1 et m_2-m_4. Quand N/M=1 , les molalités m_{RH2^+} de la forme acide et m_{RH} de la forme basique de RH sont égales : la solution est tamponnée. Tous les points expérimentaux se distribuent parfois sur une droite de pente très négative, couvrant un intervalle étroit de valeurs de N/M voisin de 0 ; les valeurs de pK' correspondantes n'ont pu être retenues.

Les courbes représentant $pK'_{\mu=cte} = f(N/M)$ nous ont permis de relever les valeurs de $pK'_{\mu=cte}$, correspondant aux valeurs 0,3 ; 0,5 ; 0,7 ; et 1,0 du rapport tampon N/M. La distribution des points expérimentaux autour de la droite moyenne indique l'incertitude (*) sur pK' correspondant aux erreurs de lecture du pH et du volume de KOH. En relevant les valeurs de pK' sur la droite moyenne, on réduit l'influence de ces erreurs sur pK' à ±0,01 unité pH. Le tableau 9 concerne l'étude du picolinamide en milieu dioxanne-eau 45 %, à l'aide

(*) L'incertitude totale sur pK' a été calculée dans l'appendice 2.

de pile sans transport. Le picolinthioamide détériore très rapidement les électrodes AgCl-Ag. Aucune mesure stable de f.e.m. ne peut être réalisée. Les tableaux 10 sont relatifs aux piles avec transport ; 10a et 10b concernent les milieux dioxanne-eau 20 %, 10c et 10d les milieux dioxanne-eau 45 %.

TABLEAUX 9 et 10 Valeurs de pK'

Valeurs de pK $\{pK' = f\left|\frac{\sqrt{\mu}}{1 + 3,85A''\sqrt{\mu}}\right|\}$

Les représentations A, B, C_1, C_2 et C_3 de $\log\gamma_{\pm HCl}$ sont explicitées par les équations -67-, -68- et -70- de l'hypothèse H2.

TABLEAU 9 Picolinamide en Milieu Dioxanne-Eau 45 %

(Pile sans jonction liquide)

$\log\gamma_{\pm HCl}$ ↓ N/M →	valeurs de pK'				
	0,3	0,5	0,7	1,0	μ (*)
A	$1,80^0$	$1,82^1$	$1,84^6$	$1,88^1$	0,151
	$1,68^0$	$1,67^9$	$1,67^6$		0,094
	$1,57^0$	$1,51^0$			0,075
	$1,53^0$	$1,43^6$			0,057
					0,040
	0,83	0,35			0(pK)
B	$1,66^8$	$1,68^2$	$1,70^5$		0,152
	$1,57^1$	$1,56^8$	$1,56^5$		0,095
	$1,44^3$	$1,40^8$			0,076
	$1,39^0$	$1,21^0$			0,057
					0,040
	0,54	0,28			0(pK)
C_3	$1,90^0$	$1,93^0$	$1,96^0$	$2,01^0$	0,149
	$1,83^8$	$1,86^0$	$1,89^0$	$1,92^0$	0,093
	$1,75^2$	$1,77^0$	$1,79^0$	$1,81^0$	0,075
	$1,72^0$	$1,73^0$	$1,73^0$	$1,74^0$	0,057
					0,040
	1,25	1,17	1,09	1,00	0(pK)

TABLEAU 10a — Picolinamide en Milieu Dioxanne-Eau 20 %

(Pile avec jonction liquide)

$\log\gamma_{\pm HCl}$ ↓ N/M →	valeurs de pK'				
	0,3	0,5	0,7	1,0	μ (*)
A	$1,88^{6}$	$1,89^{0}$	$1,90^{0}$	$1,90^{6}$	0,163
	$1,87^{8}$	$1,86^{8}$	$1,85^{5}$	$1,84^{6}$	0,121
	$1,73^{0}$	$1,72^{4}$	$1,71^{7}$	$1,71^{2}$	0,082
	$1,89^{2}$	$1,89^{2}$	$1,89^{6}$	$1,88^{6}$	0,081
	$1,88^{0}$	$1,88^{2}$	$1,88^{7}$	$1,89^{0}$	0,066
	$1,77^{0}$	$1,77^{4}$	$1,78^{1}$	$1,78^{6}$	0,041
	1,56	1,58	1,60	1,62	0(pK)
B	$1,85^{3}$	$1,84^{4}$	$1,83^{2}$	$1,82^{2}$	0,163
	$1,84^{5}$	$1,82^{7}$	$1,79^{8}$	$1,78^{0}$	0,122
	$1,70^{4}$	$1,69^{5}$	$1,68^{0}$	$1,67^{0}$	0,082
	$1,87^{4}$	$1,89^{2}$	$1,86^{8}$	$1,86^{5}$	0,081
	$1,86^{6}$	$1,86^{7}$	$1,86^{8}$	$1,87^{0}$	0,067
	$1,76^{1}$	$1,76^{6}$	$1,77^{4}$	$1,77^{8}$	0,041
	1,60	1,65	1,69	1,72	0(pK)
C_2	$1,73^{4}$	$1,66^{2}$			0,163
	$1,75^{0}$	$1,67^{4}$			0,121
	$1,64^{0}$	$1,60^{0}$			$0,081^{5}$
	$1,63^{3}$	$1,81^{4}$			$0,080^{5}$
	$1,83^{6}$	$1,82^{8}$			0,066
	$1,73^{8}$	$1,73^{6}$			$0,040^{5}$
	1,73	1,84			0(pK)
C_3	$1,89^{0}$	$1,89^{2}$	$1,89^{2}$	$1,89^{6}$	0,163
	$1,88^{6}$	$1,88^{0}$	$1,88^{0}$	$1,87^{2}$	0,121
	$1,75^{8}$	$1,76^{0}$	$1,76^{5}$	$1,76^{8}$	0,082
	$1,90^{9}$	$1,91^{6}$	$1,92^{5}$	$1,93^{2}$	0,081
	$1,90^{0}$	$1,90^{8}$	$1,92^{1}$	$1,93^{0}$	0,066
	$1,78^{6}$	$1,79^{8}$	$1,81^{6}$	$1,82^{8}$	$0,040^{5}$
	1,60	1,62	1,68	1,72	0(pK)

TABLEAU 10b — Picolinthioamide en Milieu Dioxanne-Eau 20 %

(Pile avec jonction liquide)

$\log\gamma_{\pm HCl}$ ↓ N/M →	valeurs de pK'			
	0,3	0,5	0,7	μ (*)
A	$1,92^{6}$	$1,93^{9}$	$1,95^{1}$	0,360
	$1,77^{8}$	$1,79^{4}$	$1,80^{2}$	0,251
	$1,78^{4}$	$1,78^{8}$	$1,79^{0}$	0,161
	$1,69^{4}$	$1,69^{6}$	$1,69^{6}$	0,081
	$1,64^{1}$	$1,63^{3}$	$1,62^{6}$	0,040
	1,42	1,40	1,36	0(pK)
B	$1,86^{4}$	$1,85^{7}$	$1,85^{0}$	0,362
	$1,71^{6}$	$1,72^{2}$	$1,72^{8}$	0,253
	$1,74^{2}$	$1,73^{4}$	$1,72^{6}$	0,161
	$1,67^{2}$	$1,67^{0}$	$1,66^{8}$	$0,080^{5}$
	$1,62^{9}$	$1,62^{4}$	$1,61^{8}$	$0,040^{5}$
	1,49	1,48	1,47	0(pK)
C_2	$1,90^{3}$	$1,90^{8}$	$1,91^{4}$	0,361
	$1,78^{4}$	$1,79^{5}$	$1,80^{6}$	0,251
	$1,78^{0}$	$1,78^{4}$	$1,79^{0}$	0,161
	$1,71^{7}$	$1,72^{5}$	$1,73^{3}$	$0,080^{5}$
	$1,66^{8}$	$1,66^{8}$	$1,66^{9}$	$0,040^{5}$
	1,45	1,45	1,44	0(pK)

TABLEAU 10c — Picolinamide en Milieu Dioxanne-Eau 45 %

(Pile avec jonction liquide)

$\log\gamma_{\pm HCl}$ ↓ N/M →	valeurs de pK'			
	0,3	0,5	0,7	μ (*)
A	$1,63^{0}$	$1,66^{0}$		0,155
	$1,43^{2}$	$1,45^{6}$		0,098
	$1,50^{4}$	$1,55^{4}$		0,078
	$1,21^{2}$			0,059
	$1,22^{4}$			0,049
	$1,44^{0}$			0,039
B	$1,55^{2}$	$1,56^{2}$		0,157
	$1,39^{0}$	$1,42^{8}$		0,099
	$1,46^{5}$	$1,49^{6}$		0,078
	$1,17^{4}$			0,059
	1,21			0,049
	1,42			0,039
C_3	$1,69^{0}$	$1,72^{6}$	$1,76^{2}$	0,155
	$1,54^{1}$	$1,58^{4}$	$1,62^{6}$	0,098
	$1,58^{5}$	$1,64^{0}$	$1,69^{5}$	0,078
	$1,37^{2}$	$1,40^{4}$		0,059
	$1,37^{6}$	$1,41^{4}$		0,049
	$1,52^{1}$	$1,56^{8}$		0,039

TABLEAU 10d — Picolinthioamide en Milieu Dioxanne-Eau 45 %

(Pile avec jonction liquide)

$\log\gamma_{\pm HCl}$ ↓ N/M →	valeurs de pK'		
	0,3	0,5	μ (*)
A	1,53[1]		0,156
	1,30[6]		0,099
			0,079
			0,060
	1,18[6]		0,051
	1,18[5]		0,039
B	1,44[4]		0,157
	1,24[0]		0,098
	1,07[6]		0,080
			0,060
	1,13[6]		0,051
	1,17		0,039
C_3	1,61[2]	1,64[8]	0,154
	1,44[5]	1,48[4]	0,098
	1,34[0]	1,32[2]	0,079
	1,18[4]		0,060
	1,33[6]	1,35[2]	0,051
	1,34[1]	1,36[6]	0,039

(*) Les valeurs exactes de μ tiennent compte de la dilution. Pour ne pas alourdir le tableau, il n'y figure qu'une valeur moyenne de μ dont l'écart avec la valeur réelle est < 0,004 dans les plus mauvais cas.

b) Détermination de pK à partir de pK'

L'équation -74- ne s'avère pas satisfaisante. Les courbes représentant $(pK')_{C2 \text{ ou } C3} = f(\sqrt{\mu}/1 + A''a\sqrt{\mu})_{a=3,85 \text{ ou } 6}$ sont des droites de pente positive dans le cas C_3 (a = 6 Å), négative dans le cas C_2 (a = 3,85 Å), plus forte en milieu dioxanne-eau 45 % qu'en milieu 20 %. Surtout, les valeurs de pK dépendent encore de N/M et diffèrent en outre suivant les cas A, B ou C de l'hypothèse H2. Ces valeurs sont données dans les tableaux 9, 10a et 10b, pour μ = 0.

Par contre, les courbes représentatives de l'équation -75- sont des droites de pente faible ou nulle. Les points expérimentaux sont mieux distribués sur l'axe μ des abscisses, ce qui limite l'erreur graphique sur la détermination de pK (ce type d'extrapolation est comparé au précédent en figure 3). Enfin, les valeurs de pK obtenues (tableaux 11 et 12) dépendent peu de la valeur du rapport tampon N/M mais davantage des différents cas A, B, ou C de l'hypothèse H2. Les courbes représentant $\left[pK'_{N/M=0,5} - \frac{S''\sqrt{\mu}}{1 + aA''\sqrt{\mu}}\right]_{C_3} = f(\mu)$ sont données figure 3 et 4.

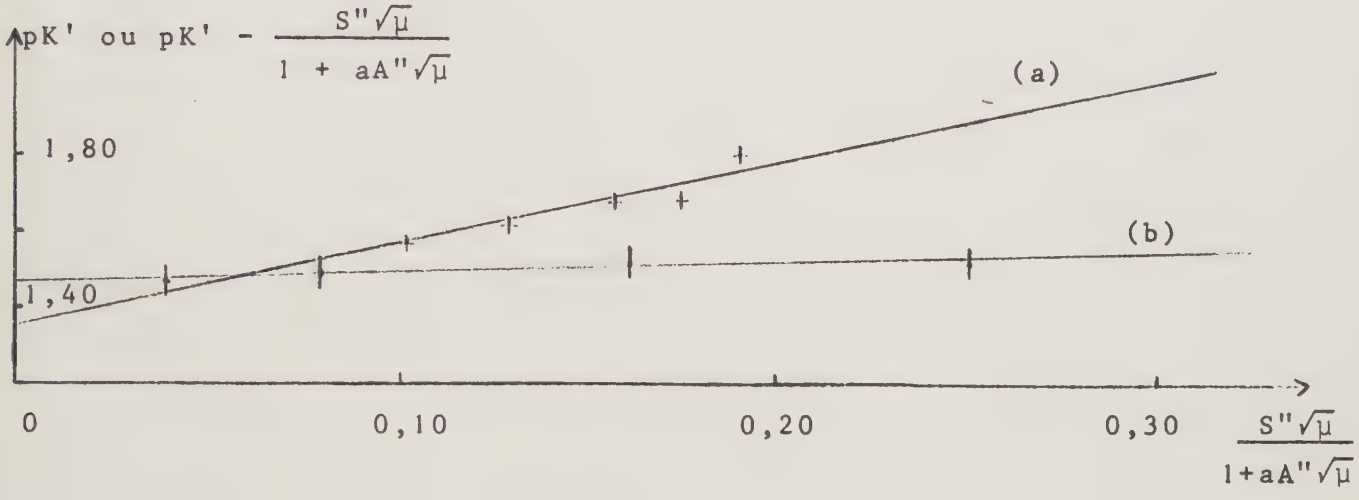


FIGURE 3

ourbes représentant (a) $\left[pK'_{N/M=0,5}\right]_{C_3} = f\left[\frac{S''\sqrt{\mu}}{1 + aA''\sqrt{\mu}}\right]_{C_3}$

(b) $\left[pK'_{N/M=0,5} - \frac{S''\sqrt{\mu}}{1 + aA''\sqrt{\mu}}\right]_{C_3} = f(\mu)$

Cas du picolinthioamide en MILIEU DIOXANNE-EAU 20 %

(Pile avec diffusion)

TABLEAUX 11 et 12 Valeurs de pK $\left[\text{avec } pK' - \frac{S''\sqrt{\mu}}{1 + aA''\sqrt{\mu}}^{*} = f(\mu)\right]$

TABLEAU 11 Picolinamide en Milieu Dioxanne-Eau 45 %

(Pile sans jonction liquide)

$\log\gamma_{\pm HCl}$ ↓ N/M →	valeurs de pK			
	0,3	0,5	0,7	1,0
A	1,15	0,97		
B	1,05	0,92		
C_3	1,38	1,37	1,37	1,36

TABLEAU 12a Picolinamide et -thioamide en Milieu Dioxanne-Eau 20 %

(Pile avec jonction liquide)

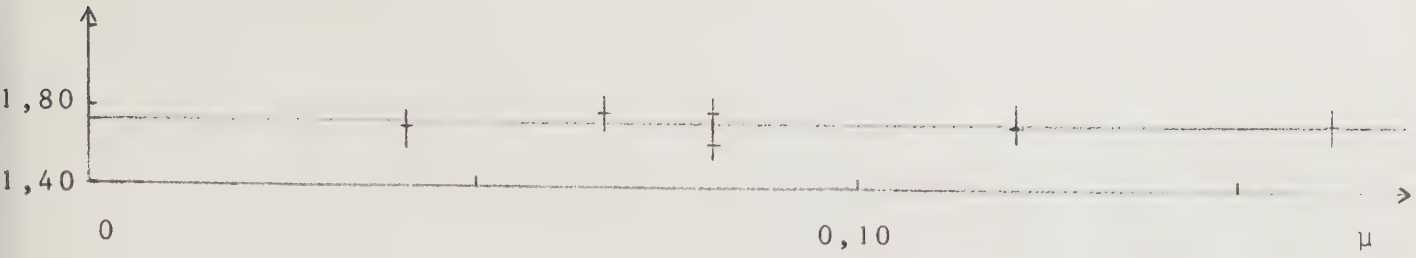
$\log\gamma_{\pm HCl}$ ↓ N/M →	valeurs de pK							
	Picolinamide				Picolinthioamide			
	0,3	0,5	0,7	1,0	0,3	0,5	0,7	1,0
A	1,70	1,70	1,72	1,72	1,52	1,52	1,52	
B	1,70	1,72	1,73	1,74	1,52	1,52	1,51	
C_2	1,71	1,73						
C_3	1,72	1,74	1,76	1,78	1,56	1,56	1,56	

TABLEAU 12b Picolinamide et -thioamide en Milieu Dioxanne-Eau 45 %

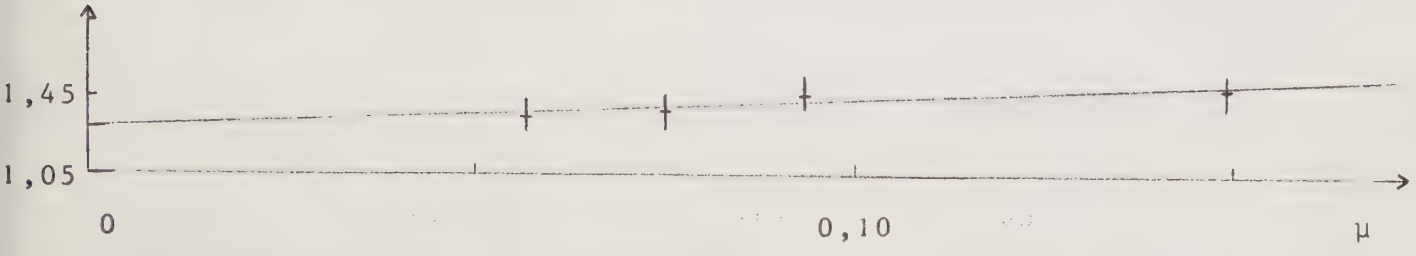
(Pile avec jonction liquide)

$Log\gamma_{\pm HCl}$ ↓ N/M →	valeurs de pK							
	Picolinamide				Picolinthioamide			
	0,3	0,5	0,7	1,0	0,3	0,5	0,7	1,0
A	1,05				0,84			
B	1,05				0,88			
C_2								
C_3	1,20	1,25			1,03	1,04		

(*) Dans le cas de $(pK')_{A,B,C_3}$, a=6Å. Dans le cas de $(pK')_{C_2}$, a=3,85Å.

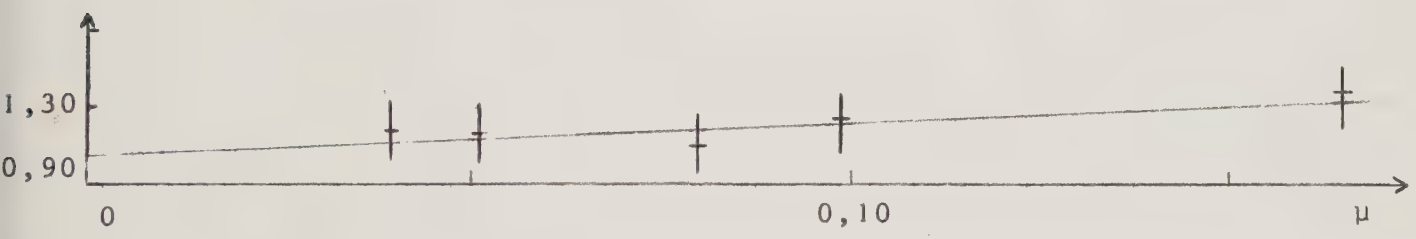


Picolinamide MILIEU DIOXANNE-EAU 20 % (pile avec jonction liquide)



Picolinamide MILIEU DIOXANNE-EAU 45 % (pile sans jonction liquide)

Picolinamide MILIEU DIOXANNE-EAU 45 % (pile avec jonction liquide)



Picolinthioamide MILIEU DIOXANNE-EAU 45 % (pile avec jonction liquide)

FIGURE 4 Courbes représentant

$$\left| pK'_{N/M=0,5} - \frac{S''\sqrt{\mu}}{1 + A''a\sqrt{\mu}} \right| C_3 = f(\mu)$$

Les incertitudes sur l'ordonnée ont été évaluées dans l'Appendice 2.

Afin de mettre en lumière l'influence de la valeur du diamètre ionique "a", nous avons déterminé pK à partir de $(pK')_{A,B,C2}$ ou $_{C3}$, à l'aide des courbes $pK' - S''\sqrt{\mu} = f(\mu)$. Cela revient à prendre $a = 0$ dans l'équation -73- de $\log \gamma_{RH2}^{+}/\gamma_{RH}$. On trouve que pK diminue d'une quantité $(\Delta pK)_{\Delta a}$ égale à 0,02 unité pH en milieu dioxanne-eau 20 % et 0.06 unité pH en milieu dioxanne-eau 45 %.

c) Incertitude sur les valeurs de pK

Nous avons calculé les incertitudes sur pK' en fonction des incertitudes expérimentales ΔpH ou ΔE' (cf. appendice 2).

$\Delta pK' = \pm (0,042 + 5,36\ \Delta pH)$ milieu dioxanne-eau 20 %
$\Delta pK' = \pm (0,045 + 11,40\ \Delta pH)$ milieu dioxanne-eau 45 %
$\Delta pK' = \pm (0,044 + 8,06\ \Delta E'/k)$ milieu dioxanne-eau 45 %

En attribuant à ΔpH et ΔE'/k les valeurs respectives de ± 0,01 et ± 0,005 unité pH, on obtient successivement

ΔpK' = ± 0,10 unités pH en dioxanne-eau 20% (pile avec diff.)
ΔpK' = ± 0,16 unités pH en dioxanne-eau 45% (pile avec diff.)
ΔpK' = ± 0,08 unités pH en dioxanne-eau 45% (pile sans diff.)

Nous pensons que l'incertitude sur pK est environ ± 0,15 dans le cas le plus défavorable des piles avec diffusion dans le milieu le plus riche en solvant organique et ± 0,10 dans les autres cas.

IV/ - DISCUSSION DES RESULTATS

La discussion va d'abord porter sur le problème que pose le choix des concentrations m_1, m_2 et m_4. Celui-ci n'est, en effet, que partiellement résolu par la technique du dosage. Par la

suite, nous verrons l'influence de la valeur du rapport tampon N/M et de la représentation (A,B,C_1,C_2,C_3) admise pour $\gamma_{\pm HCl}$ sur la valeur de pK. Enfin, nous comparerons les résultats obtenus pour le picolinamide en milieu dioxanne-eau 45 % à l'aide des piles sans et avec jonction liquide, et nous proposerons des valeurs de pK. Cette analyse nous conduira à envisager une nouvelle direction de travail.

1. Choix des concentrations m_1, m_2, et m_4.

Il est toujours souhaitable que la solution étudiée contienne autant de forme acide RH_2^+ que de forme basique RH de la molécule RH. Le rapport tampon N/M est alors égal à 1 et pK' à pa_H.

Rappelons que N/M est une fonction de m_1, m_2-m_4 et m_{H^+}.

A/ Valeurs approchées de $\gamma_{\pm HCl}$ et de N/M.

Supposons que l'on ait fixé la composition de la solution, c'est-à-dire les valeurs de m_1, m_2-m_4 et m_3+m_4. La concentration m_{H^+} et le rapport tampon {équation -63-} sont également fixés. Cependant, les équations -65- (dans le cas de piles sans jonction liquide) et -80- (dans le cas de piles avec jonction liquide), montrent que les valeurs exactes de m_{H^+} et N/M restent inconnues parce que l'on ignore celles de $\gamma_{\pm HCl}$ et γ_{H^+}. Les hypothèses H2 (faites sur $\gamma_{\pm HCl}$) et H1 (qui assimile γ_{H^+} à $\gamma_{\pm HCl}$), conduisent à des valeurs approchées de $\gamma_{\pm HCl}$, et par voie de conséquence à des valeurs approchées de m_{H^+} et N/M.

Les valeurs approchées de $\gamma_{\pm HCl}$ suivant les cas A,B,C_1,C_2 et C_3 sont mentionnées dans le tableau 13.

TABLEAU 13 — Valeurs de $\log\gamma_{\pm HCl}$ calculées.

A. $\log\gamma_{\pm HCl} = \log\gamma_{\pm HCl(o)}$

B. $\log\gamma_{\pm HCl} = \log\gamma_{\pm HCl(o)} - \alpha(m_3+m_4) - S''\sqrt{\mu}$

C. $\log\gamma_{\pm HCl} = \dfrac{}{1 + A''a\sqrt{\mu}}$

(C_1) a = 0

(C_2) a = 3,85

(C_3) a = 6,00

a) Dioxanne-Eau 20 %

$\log\gamma_{\pm HCl}$ → μ ↓	C_3	A	B	C_2	C_1
0,0397	- 0,1024	- 0,1085	- 0,1112	- 0,1151	- 0,1481
0,0682	- 0,1225	- 0,1291	- 0,1317	- 0,1413	- 0,1943
0,0790	- 0,1282	- 0,1346	- 0,1403	- 0,1488	- 0,2090
0,1241	- 0,1464	- 0,1484	- 0,1550	- 0,1739	- 0,2621
0,1583	- 0,1564	- 0,1564	- 0,1676	- 0,1882	- 0,2959
0,2463	- 0,1747	- 0,1758	- 0,1925	- 0,2154	- 0,3691
0,3591	- 0,1902	- 0,1811	- 0,2038	- 0,2394	- 0,4456

b) Dioxanne-Eau 45 %

$\log\gamma_{\pm HCl}$ → μ ↓	C_3	A	B	C_2	C_1
0,0397	- 0,1885	- 0,2002	- 0,2006	- 0,2163	- 0,2942
0,0513	- 0,2042	- 0,2164	- 0,2176	- 0,2373	- 0,3345
0,0596	- 0,2137	- 0,2260	- 0,2278	- 0,2502	- 0,3606
0,0795	- 0,2321	- 0,2452	- 0,2485	- 0,2759	- 0,4165
0,0994	- 0,2466	- 0,2597	- 0,2644	- 0,2966	- 0,4656
0,1593	- 0,2775	- 0,2875	- 0,2964	- 0,3425	- 0,5895

Elles présentent trois caractéristiques :

- Elles sont toujours rangées dans le même ordre :

$$\log(\gamma_{\pm HCl})_{C_3} > \log(\gamma_{\pm HCl})_A > \log(\gamma_{\pm HCl})_B > \log(\gamma_{\pm HCl})_{C_2} >> \log(\gamma_{\pm HCl})_{C_1}$$

- Leurs différences augmentent en général avec la force ionique (*).
- Leurs différences ne sont pas négligeables, encore moins dans le dioxanne-eau 45 % que dans le dioxanne-eau 20 %.

Il s'ensuit que les valeurs approchées correspondantes de N/M sont également rangées dans le même ordre ; elles diffèrent aussi d'une quantité non négligeable, qui augmente avec la force ionique, et le pourcentage en solvant organique du milieu solvant mixte. Nous avons rapporté dans le tableau 14 un exemple de valeurs de N/M calculées dans le cas des deux forces ioniques $\mu = 0.04$ et $\mu = 0.16$, en milieu dioxanne-eau 45 %.

TABLEAU 14 Valeurs approchées d'une valeur exacte inconnue du rapport N/M

Picolinamide en Milieu Dioxanne-Eau 45 %
(Pile sans jonction liquide)

$m_1 = 0,0101$; $(m_2 - m_4) = 0,0360$

$\log\gamma_{\pm HCl}$ → μ ↓	C_3	A	B	C_2	C_1
0,0397	+ 0,495	+ 0,178	+ 0,165	- 0,101	- 0,630
0,1594	+ 2,080	+ 1,170	+ 0,771	- 0,249	- 0,896

(*) Quand la valeur de μ est élevée (> 0,25), $\log(\gamma_{\pm HCl})_A$ devient supérieur à $\log(\gamma_{\pm HCl})_{C_3}$.

On peut constater que le rapport tampon prend même des valeurs négatives , mathématiquement inutilisables, que nous sommes obligés d'abandonner, dans les cas C_1 et C_2. Cependant, avec un autre jeu de concentration m_1 et m_2-m_4 , les cas C_1 et C_2 conduiraient à des valeurs positives de N/M.

Une conclusion se dégage de ses remarques : il est impossible de savoir pour quelles valeurs de m_1, m_2-m_4 et m_3 une solution définie est tamponnée. Reprenons, en effet, les chiffres du tableau 14. Quand les concentrations $m_1 = 0,0101$, $m_2-m_4 = 0,0360$ et $m_3+m_4 = 0,0397$ sont fixées, la solution d'électrolyte est parfaitement définie. Cependant, le rapport tampon varie d'environ 1 unité suivant la représentation admise pour $\gamma_{\pm HCl}$. La variation est encore plus grande, 3 unités environ, dans le cas de l'autre solution citée en exemple. Il est certain que la notion de solution tamponnée devient tout-à-fait arbitraire.

Cela soulève de nombreuses difficultés qui vont du choix des concentrations m_1, m_2, m_3 et m_4 à la signification des valeurs de pK que l'on peut en déduire.

B/ Choix des concentrations m_1 et m_2.

Les critères de notre choix des concentrations de $RH(m_1)$, $HCl(m_2-m_4)$ et $KCl(m_3+m_4)$ ont été les suivants :

- obtenir des valeurs de N/M positives, quelles que soient la force ionique et la représentation de $\log\gamma_{\pm HCl}$ admise.
- conserver m_1 et m_2 constants dans toutes les expériences à force ionique variable et m_1 voisin de 0,01.

La technique du dosage apporte une aide appréciable. Les concentrations de HCl, m_2-m_4, et celles de KCl, m_3+m_4 , peuvent prendre différentes valeurs au cours d'un même dosage, limitées évidemment par m_2 et 0 dans le cas de HCl, et dans celui de KCl par m_3 et m_3+m_4. Mais il subsiste cependant la difficulté

du choix de valeurs convenables de m_1 et m_2, ou plutôt du rapport m_1/m_2. Les résultats d'un premier essai indique le sens dans lequel doit évoluer le rapport m_1/m_2. Supposons en effet que les valeurs de N/M correspondant à toutes les solutions successivement réalisées au cours d'un dosage soient très faibles. Pour faire croître N/M {équation -82-}, égal à $N/(m_1-N)$, il faut augmenter $N = m_2-m_4-m_{H^+}$. Comme m_2 et m_{H^+} augmentent indépendamment et que N doit rester inférieur à m_1, il faut procéder par tâtonnements.

Nous avons retenu $m_1 = 0,012$ et $m_2 = 0,042$ dans le cas des picolinamide et picolinthioamide en milieu dioxanne-eau; $m_2/m_1 = 3,5$ représente le rapport m_{HCl}/m_{RH} avant l'addition de KOH. Pour augmenter ce rapport, en milieu dioxanne-eau 45 %, nous avons choisi $m_1 = 0,010$ et $m_2 = 0,040$, soit $m_2/m_1 = 4$. On peut raisonner sur le terme $m_{HCl}/m_{RH2Cl} = m_2/(m_2-m_1)$, fonction des concentrations en acides totalement ou partiellement dissociés dont les valeurs, dans les solvants considérés, sont 2,5 et 3,0.

Ce choix n'est pas entièrement satisfaisant. Les valeurs de $(N/M)_{C1}$ et parfois celles de $(N/M)_{C2}$ ont dû être abandonnées parce que négatives. Même quand elles sont positives, il n'est pas toujours possible d'atteindre N/M = 1.

Nous avons voulu comparer les valeurs de m_{HCl}/m_{RH2Cl} et du rapport tampon m_{RH2^+}/m_{RH} à celles employées au cours d'expériences identiques qui mettent en jeu des acides de constante de dissociation $\simeq 10^{-2}$. Les constantes de dissociation de tels acides, neutres ou anioniques, ont été déterminées en milieu aqueux (81). La solution d'électrolyte de la pile est soit un mélange d'acide AH et HCl (82), soit un mélange d'acide AH et de sa base conjuguée A. Des solutions $RH(m_1)+HCl(m_2)$ en excès, qui représentent $RH_2Cl(m_1)+HCl(m_2-m_1)$ appartiennent au premier cas. Dans les travaux de NAIR et NANCOLLAS (82b) sur la deuxième constante d'acidité de l'acide sulfurique ($K_2 \simeq 10^{-2}$), le rapport $(m_{HCl}+m_{SO4H2})/(m_{SO4H2})$ (ce qui équivaut à m_{HCl}/m_{RH2Cl}) est voisin de 2 et le rapport tampon est compris entre 0,25 et 0,5.

2. Influence de N/M et des hypothèses concernant $\gamma_{\pm HCl}$ sur la valeur de pK.

La discussion porte sur les valeurs de pK obtenues à l'aide de l'équation -75-. Les résultats se sont en effet avérés plus satisfaisants que ceux obtenus à l'aide de l'équation -74-.

A/ Influence du rapport tampon N/M.

En milieu dioxanne-eau 20 % et avec une même représentation de $\log\gamma_{\pm HCl}$, les valeurs de pK, quand N/M varie de 0,5 à 1, s'accordent entre elles à ± 0,01 ou ± 0,02 unité pH (tableau 12a), écart négligeable devant l'incertitude expérimentale. Les mêmes remarques sont valables dans le cas C_3, en milieu dioxanne-eau 45 % (tableaux 11, 12b). Par contre, $(pK)_{A \text{ ou } B}$ (tableau 11) présentent des écarts (*) de 0,13 suivant que N/M est égal à 0,3 ou 0,5. Cependant les valeurs de m_1 et m_2 que nous avons choisies permettent seulement l'emploi de la représentation C_3 dans de bonnes conditions. D'autres jeux de valeurs m_1 et m_2 devront être employés si l'on tient à obtenir des valeurs sûres de pK_A, pK_B ou pK_{C2}.

Nous avions été conduit à extrapoler les valeurs $pK'_{N/M=cte}$, parce que pK' variait avec N/M. Nous avons vérifié que ce n'est pas un raffinement superflu : le tableau 15 réunit les valeurs de pK' obtenues à l'aide de solutions de composition constante en RH(m_1 = 0,010) et HCl(m_2-m_4 = 0,040) ; seule la concentration en KCl croît afin d'augmenter la force ionique.

(*) Ces écarts sont provoqués en pratique par une inversion de signe dans la pente des droites représentant $pK'_{\mu=cte} = f(N/M)$ quand la force ionique augmente.

TABLEAU 15 Valeurs de pK' correspondant aux solutions

$m_1 = 0,010$, $m_2 = 0,040$
$m_4 = 0$, m_3 variable

Picolinamide en Milieu Dioxanne-Eau 45 %

(Pile sans jonction liquide)

Représentation C_3 de $\log\gamma_{\pm HCl}$

μ	pK'	N/M
0,160	$2,31^3$	3,12
0,100	$2,03^5$	2,27
0,080	$1,80^3$	1,42
0,060	$1,74^4$	1,30
0,040	$1,53^4$	0,87
0	1,15	

pK = 1,15 est bien inférieur à la valeur 1,37 (tableau 11) qui correspond à $pK'_{N/M=cte}$. Le sens de la variation était prévisible : N/M augmente, en effet, avec μ (cf. tableau 14) et pK' varie dans le même sens que N/M (cf. tableau 9).

Nous considérons par conséquent que l'utilisation des valeurs de $pK'_{N/M=cte}$ est indispensable pour corriger l'augmentation de N/M et de pK' (et la diminution de pK), due à celle de la concentration de KCl, quand les autres concentrations sont maintenues constantes.

B/ Influence de l'expression admise pour $\log\gamma_{\pm HCl}$.

En milieu dioxanne-eau 20 %, on obtient la même valeur de pK, à ± 0,02 unité pH près (*), quel que soit le cas

(*) Il est curieux de noter que les valeurs de pK sont rangées dans l'ordre $pK_{C3} > pK_{C2} > pK_B > pK_A$ (tableau 12a) qui n'est pas celui des coefficients d'activité moyens ioniques pour lesquels

(suite page suivante)

A, B, C_2 ou C_3 pour lequel les calculs ont été possibles (tableau 12a).

Dans ces milieux, pK ne dépend pas, à ± 0,02 ou ± 0,04 unité pH près, de la valeur du rapport tampon et de l'expression de $\gamma_{\pm HCl}$. Les variations de $pK'_{\mu=cte}$ avec ces mêmes facteurs peuvent quant à elles atteindre ± 0,12 unité pH aux forces ioniques élevées. Remarquons que nous obtenons la valeur de pK sans pouvoir juger de la valeur de N/M ou de l'expression de $\log\gamma_{\pm HCl}$ les plus proches de la réalité. Nous savons seulement que les valeurs de N/M comprises entre 0,3 et 1,0, ainsi que les représentations A, B, C_2 et C_3 de $\log\gamma_{\pm HCl}$, donnent des valeurs de pK qui s'accordent dans les limites rapportées ci-dessus.

En milieu dioxanne-eau 45 %, on note une différence d'environ 0,15 unité pH entre $(pK)_{C3}$ d'une part et $(pK)_A \simeq (pK)_B$ d'autre part. Cependant, nous estimons que la valeur du rapport m_2/m_1 ne permet pas d'utiliser dans de bonnes conditions les représentations A et B et à fortiori C_2 : les valeurs de N/M sont faibles et surtout pK' diminue de façon importante quand N/M augmente. Nous avons donc conservé seulement $(pK)_{C3}$. Il est bien entendu cependant que des valeurs de m_1 et m_2 autres que celles que nous avons choisies autoriseraient l'emploi des représentations A, B et C_2. Toutefois, les différences entre $\log\gamma_{\pm HCl})_{A,B}$, $\log(\gamma_{\pm HCl})_{C3}$ et $\log(\gamma_{\pm HCl})_{C2}$ (tableau 13b) et par voie de conséquence entre les valeurs de pK' correspondantes sont bien plus élevées qu'en milieu dioxanne-eau 20 %. Il est alors possible que la variation de pK en fonction de la représentation choisie pour $\log\gamma_{\pm HCl}$ soit supérieure à celle observée dans le milieu solvant précédent.

Les auteurs (81-83) qui se sont intéressés à la détermination de pK d'acides relativement forts ont utilisé les représentations théoriques de $\log\gamma_i$ de DEBYE et HUCKEL. Le diamètre ionique "a" prend une valeur unique pour tous les ions en solution (83e, 84). Ces chercheurs ont constaté que la valeur de pK dépendait du choix du paramètre "a". Par exemple, COVINGTON, DOBSON et WYNNE-JONES (83e) montrent que pK_2 de SO_4H_2 (∿ 2 en milieu aqueux) augmente de 0,04 quand $\rho = A''a$ change de 1,0 à

$(\log\gamma_{\pm HCl})_{C3} > \log(\gamma_{\pm HCl})_A > \log(\gamma_{\pm HCl})_B > \log(\gamma_{\pm HCl})_{C2}$ (tableau 13a). La méthode par extrapolation modifie donc la succession des valeurs. Ceci tient au fait que les droites d'extrapolation sont de pente positive dans les cas C_3, A et B, et négative pour C_2.

1,7. En milieu dioxanne-eau 20 %, nous trouvons qu'une même cause a un effet légèrement plus faible (*). Quand le pourcentage de solvant organique est supérieur, deux facteurs contribuent à augmenter l'influence de la valeur de "a" sur celle de pK : d'une part le terme S" qui figure au numérateur de $\log\gamma_i$ a doublé (**) et exalte l'effet d'un changement de $\rho = A''a$; d'autre part, la formation de paires d'ion est plus vraisemblable (85).

La variation de la valeur de pK avec le paramètre "a"est donc un inconvénient caractéristique des acides relativement forts. Nous estimons cependant que les cations acides présentent un avantage sur les acides neutres ou anioniques : une solution de RH+HCl+KCl doit avoir en effet un comportement voisin de celui de la solution HCl+KCl de même force ionique, et cela d'autant plus que la force basique de RH est plus faible. Les valeurs expérimentales de $\log\gamma_{\pm HCl}$ en solution HCl+KCl (cas B) peuvent être interprétées à l'aide de la représentation de DEBYE et HUCKEL si $a \simeq 4,5$Å.

3. Comparaison entre les piles avec et sans jonction liquide.

A/ Discussion des valeurs de δ.

MAUGER (80) a déterminé les valeurs de δ dans des conditions très voisines des nôtres. La seule différence réside dans le choix des concentrations de HCl. Nous avons tracé sur la figure 5 les courbes lissées représentant $\delta_{\mu=cte} = f(m_{H^+})$, dans le dioxanne-eau 20 %, quand $\mu = 0,01+m_2$ puis $0,04+m_3$. Deux constatations peuvent être faites : les valeurs obtenues par MAUGER sont plus sensibles que les nôtres à une variation de la force ionique ; de plus, à valeurs de m_{H^+} égales, et de μ égales, δ n'est pas le même. Cette dernière observation remêt en question l'une ou l'autre ou les deux hypothèses que nous avons faites : identifier γ_{H^+} à $\gamma_{\pm HCl}$ (hypothèse H4) afin de calculer δ, ou considérer δ comme fonction uniquement de m_{H^+} et μ.

(*) En effet, $\rho = 1,4$ (cas C_2) et 2,3 (cas C_3). $pK_{C3} - pK_{C2} = 0,01$.

(**) S" a les valeurs suivantes, à 25°C : 0,5 (eau) ; 0,75 (dioxanne-eau 20 %) et 1,5 (dioxanne-eau 45 %).

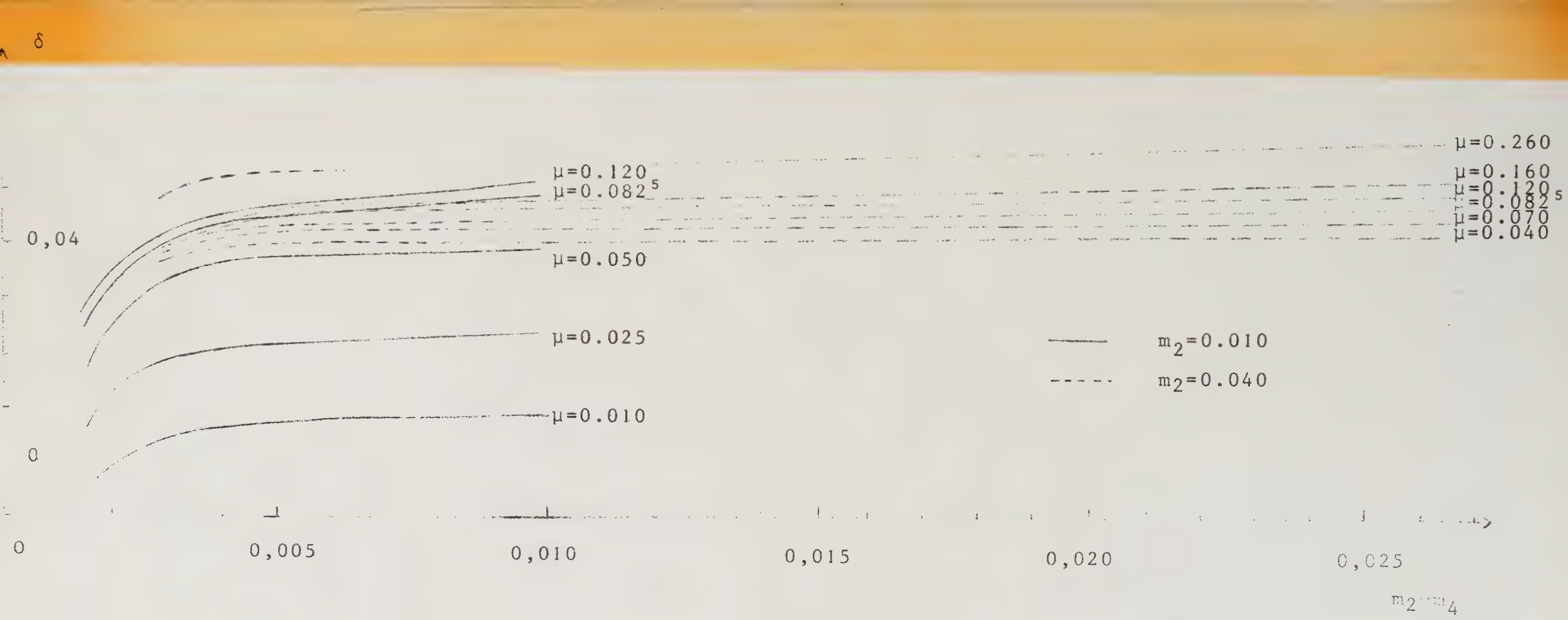


FIGURE 5 Courbes représentant $\delta_{\mu=cte} = f(m_{H^+})$. La force ionique $\mu = m_{HCl} + m_{KCl}$

(—) $\mu = 0.010 + m_{KCl}$; (--) $\mu = 0.040 + m_{KCl}$

Dans ces conditions, nous nous sommes demandés s'il était nécessaire de s'astreindre à une méthode par approximation compliquée pour sélectionner les valeurs des corrections δ : on observe une augmentation de pK' de 0,01 à 0,02 unité pH quand la fonction $\delta = f(m_{H^+}, \mu)$ est remplacée par $\delta = f(m_{HCl}, \mu)$.

Nous avons calculé (appendice 2) l'incertitude sur les valeurs de $\Delta\delta$. Elle est égale à ± 0,015 unité pH, c'est-à-dire supérieure ou égale aux variations de $\delta_{\mu=cte}$ avec m_{H^+}, dans le domaine de concentration acide où $\delta_{\mu=cte} = f(m_{H^+})$ est linéaire (tableau 8). Afin de comparer nos résultats à ceux obtenus par d'autres chercheurs, nous avons calculé une valeur moyenne de δ dans des intervalles de force ionique que nous indiquons dans le tableau 17, ainsi que l'écart maximum de δ avec cette valeur moyenne. Toutes les valeurs de δ rapportées dans le tableau 17 ont été déterminées à l'aide d'une électrode de verre et d'une électrode au calomel à pont de KCl saturé commerciale, et sont susceptibles de la même imprécision (*).

On remarque un très bon accord des valeurs (0,040 à 0,048) dans le dioxanne-eau 20 %. Deux exceptions cependant (71 et 40) concernent des déterminations fondées sur HCl 0,01N ou HCl 0,01N + KCl(0-0,11). Il en est de même en milieu dioxanne-eau 45 % : les valeurs, groupées entre 0,116 et 0,160 s'accordent à ± 0,02, tandis que celles concernant HCl 0,01N sont plus faibles. Cette observation est encore confirmée par les résultats de VAN UITERT et FERNELIUS (63c) concernant des solutions de HCl+NaCl de force ionique 0,006 à 0,03, et ceux de IRVING et MAHNOT (64h) concernant des solutions de HCl+NaCl de force ionique 0,1.

Il apparaît indispensable que chaque expérimentateur détermine ses valeurs de δ, dans des conditions de force ionique et de pH et d'étalonnage aussi voisines que possibles de celles de son étude ultérieure, tant que les facteurs dont dépend δ ne seront pas mieux connus.

Les valeurs de δ du tableau 8 ont été calculées après étalonnage à l'aide du tétroxalate 0,05M aqueux. Elles sont donc rapportées à l'échelle du pH secondaire fondée sur le

---

(*) DUNSMORE et SPEAKMAN (71) ont toutefois formé l'interface liquide liquide à l'extrêmité d'un tube capillaire. Ce dispositif assure une meilleure stabilité du potentiel de diffusion (cf. appendice 1).

TABLEAU 17 valeurs comparées de δ dans les milieux dioxanne-eau 20 et 45%

Référence	CONDITIONS EXPERIMENTALES		VALEURS DE δ	
	solution de référence	solution étalon	dioxanne-eau 20 %	dioxanne-eau 45 %
DUNSMORE et SPEAKMAN (71)	HCl 0,01	étalon pH moyen B.S.I.	0,023	0,090
HARDGREAVES et RICHARDSON (64c)			0,040	0,090
DOUHERET (68a)	HCl (m = ?)	étalon primaire	0,045	0,150
IRVING et MAHNOT (64h)	HCl + NaCl μ = 0,1	biphtalate et borax	0,47	0,160
MAUGER (40)	HCl 0,01	tétroxalate	0,007 ± 0,001	0,066 ± 0,004
	HCl 0,01 + KCl(0-0,07)		0,029 ± 0,019	0,104 ± 0,050
	HCl 0,01 + KCl(0-0,11)		0,030 ± 0,021	0,108 ± 0,054
	HCl 0,01 + KCl(0,07-0,11)		0,048 ± 0,003	0,149 ± 0,013
Ce Travail	HCl 0,04	tétroxalate	0,041 ± 0,001	0,116 ± 0,012
	HCl 0,04 + KCl(0-0,04)		0,044 ± 0,004	0,129 ± 0,025
	HCl 0,04 + KCl(0-0,12)		0,048 ± 0,010	0,138 ± 0,030

tétroxalate. Les autres auteurs ont employé des solutions étalons primaires. Compte tenu du déplacement positif de l'échelle tétroxalate par rapport à l'échelle primaire, il est surprenant que nos valeurs ne soient pas supérieures d'environ 0,03 unité pH à celles des autres auteurs.

B/ Avantages et inconvénients de chaque type de piles.

La pile sans jonction liquide a toujours eu un double avantage théorique sur celle avec jonction. L'expression de sa f.e.m. ne contient ni potentiel de diffusion, ni coefficient d'activité ionique, mais des coefficients d'activité moyens ioniques qui sont des grandeurs expérimentales. Nous n'en sommes pas moins obligés, pour calculer pK' à l'aide de l'équation -59-, de résoudre le problème que pose l'évaluation d'un coefficient d'activité ionique (celui de γ_{Cl^-} {équation -59-}).

L'utilisation d'une pile avec jonction, en milieu hydroorganique, demande deux fois plus de manipulations et de calculs, puisque chaque dosage est précédé d'un dosage "blanc" afin de déterminer δ. Ce procédé est astreignant et double l'incertitude expérimentale. Toutefois, le dosage "blanc" nous paraît très valable dans le cas de cations très acides, car la solution du "blanc" est de composition voisine de celle étudiée. Le choix de l'étalon aqueux n'influence pas, à notre avis, la valeur finale de pK (comme il devrait influencer celle de δ), puisque les deux dosages sont précédés du même étalonnage. En d'autres termes, par l'intermédiaire de l'étalonnage aqueux, nous avons comparé la solution étudiée $RH(m_1)$, $HCl(m_2-m_4)$, $KCl(m_3+m_4)$ à celle de $HCl(m_2-m_4)$, $KCl(m_3+m_4)$, en évaluant le coefficient d'activité de H^+ {équations -76- et -80-}. (Rappelons en parallèle que la solution étudiée est comparée à une solution de HCl seul dans le cas des piles sans jonction liquide, après estimation de γ_{Cl^-}).

Quand il s'agit de déterminer la constante de dissociation d'un acide, il ne semble pas y avoir d'avantage théorique certain, à employer une pile plutôt que l'autre. L'une et l'autre

nécessitent des hypothèses extrathermodynamiques concernant $\gamma_{\pm HCl}$ et γ_{Cl^-} (pile sans diffusion) ou $\gamma_{\pm HCl}$ et γ_{H^+} (pile avec diffusion). La simplicité des calculs avantage toutefois la pile sans jonction liquide.

Sur le plan pratique, la pile sans diffusion semble également préférable. L'électrode de verre est plongée successivement dans HCl et dans la solution étudiée, toutes deux préparées en milieu hydroorganique. Ce procédé paraît plus satisfaisant que de passer d'un milieu aqueux à un milieu hydroorganique. PURLEE et GRUNWALD (10) prétendent qu'une électrode de verre conditionnée 24 heures dans l'eau, puis 30 mn dans le dioxanne-eau 70 %, avant mesure dans HCl en milieu dioxanne-eau 70 %, donne un potentiel constant pendant 45 mn, mais différent de 1,7mv de celui atteint après 3 heures. Ils conseillent donc d'équilibrer 24 heures dans le solvant hydroorganique l'électrode de verre qui sera utilisée dans le même solvant. Dans ces conditions, toute méthode qui nécessite le transfert d'une électrode de verre d'un milieu solvant à un autre serait condamnable.

Une autre objection à l'emploi de piles avec diffusion est l'incertitude due à la jonction liquide. D'après les résultats de GELSEMA et coll. (69), la présence d'un solvant hydroalcoolique à la place de l'eau modifie assez peu la reproductibilité de la valeur du potentiel de diffusion. Toutefois, un dosage dure 1 H 30 et une quantité inconnue de KCl saturé s'introduit dans la solution étudiée.

C/ Comparaison des valeurs de pK obtenues à l'aide des deux piles.

En milieu dioxanne-eau 45 %, les valeurs de pK du cation du picolinamide sont $pK_{ad} = 1,25 \pm 0,15$ et $pK_{sd} = 1,37 \pm 0,10$ dans le cas de piles avec et sans diffusion.

Nous nous sommes demandés si la non validité d'une des hypothèses pouvait justifier une différence entre pK_{ad} et pK_{sd}. L'hypothèse $\gamma_{H^+} = \gamma_{Cl^-} = \gamma_{\pm HCl}$, qui pallie notre méconnaissance des coefficients d'activité ioniques est susceptible d'être erronée. Il est vraisemblable que $\gamma_{H^+} > \gamma_{\pm HCl} > \gamma_{Cl^-}$ (86),

c'est-à-dire que l'hypothèse de calcul sousestime γ_{H^+} et surestime γ_{Cl^-}. Ce fait semble à priori justifier une différence entre la valeur de pK_{sd} calculée à l'aide de γ_{Cl^-} trop élevé, et de pK_{ad} calculée à l'aide de γ_{H^+} trop faible. Nous avons montré qu'il n'en est rien (cf. appendice 3) : quand on remet en question les hypothèses H1 et H4, pK_{sd} et pK_{ad} restent égaux (mais sont supérieurs à pK réel d'une quantité égale à $|d\gamma_i/2,3\gamma_i|$. La différence que nous avons observée entre pK_{sd} et pK_{ad} ne peut alors être attribuée qu'aux incertitudes expérimentales.

Deux attitudes sont possibles : choisir une valeur de pK plutôt que l'autre ou faire la moyenne. Il nous semble qu'il vaut mieux avantager pK_{sd}, compte tenu de toutes les sources d'erreurs expérimentales (transfert de l'électrode de verre d'un milieu solvant à un autre, et présence d'une jonction liquide) inhérentes aux piles avec diffusion.

4. Résumé de la discussion.

Seules les valeurs de pK_{ad} ont pu être déterminées dans tous les cas de solvant et d'acide. Ce sont donc celles que nous rapportons dans le tableau 18, pour permettre une comparaison de valeurs, sans doute moins bonnes que pK_{sd}, mais déterminées dans les mêmes conditions expérimentales.

TABLEAU 18

milieu dioxanne-eau	valeurs de pK	
	cation du picolinamide	cation du picolinthioamide
20 %	1,74 ± 0,10	1,53 ± 0,10
45 %	1,25 ± 0,15	1,02 ± 0,15
CONDITIONS EXPERIMENTALES		
pile : avec diffusion solution étalon : tétroxalate de K 0,05M, aqueux détermination de δ : à l'aide de HCl+KCl valeurs de pK' : $pK'_{N/M=cte}$		

Nous remarquons que le cation du picolinthioamide est un acide plus fort que celui du picolinamide. La molécule de picolinthioamide est donc une base plus faible.

Les hypothèses nécessaires à la détermination des constantes d'acidité sont résumées dans le tableau 19.

TABLEAU 19 Résumé des hypothèses nécessaires à la détermination de pK (tableau 18) à l'aide de piles avec diffusion

Référence de l'hypothèse	Expression de l'Hypothèse	Rôle de l'hypothèse
H_4	$\gamma_{H^+} = \gamma_{\pm HCl}$ -77- en solutions HCl+KCl	calcul de δ -76-
	$\delta = f(m_{H^+}, \mu)$ uniquement	correction du pH lu
H_1	$\gamma_{H^+} = \gamma_{\pm HCl}$ -81- en solutions RH+HCl+KCl	calcul de m_{H^+} -80-, de N/M -82- et de pK' -79-
H_2 (cas C_3)	$\log\gamma_{\pm HCl} = \frac{-S''\sqrt{\mu}}{1 + 6A''\sqrt{\mu}}$ -70-	
H_3	$\log\frac{\gamma_{RH2^+}}{\gamma_{RH}} = \frac{-S''\sqrt{\mu}}{1 + 6A''\sqrt{\mu}} + B\mu$	extrapolation de pK'

Récapitulons la discussion de ces hypothèses :

- H_1 et H_4 . Il est probable que γ_{H^+} est plus grand que $\gamma_{\pm HCl}$, mais il n'y a aucun moyen de l'évaluer : H_1 et H_4 conduisent à des valeurs de pK trop élevées d'une quantité inconnue $|d\gamma_{H^+}/2,3\gamma_{H^+}|$.

- $\delta = f(m_{H^+}, \mu)$. Cette hypothèse

n'est sûrement pas exacte. Nous pensons que $\delta = f(m_{HCl}, \mu)$ n'a aucune raison d'être meilleure, mais conduit à des calculs beaucoup plus simples, contre une augmentation des valeurs de pK de 0,01 à 0,02 unité pH.

- H_2 et H_3. La critique de ces deux hypothèses peut porter sur la valeur 6Å du paramètre ionique "a" commun à H2 et H3 ou sur la présence d'un terme additif $B\mu$. Ce dernier terme a largement été employé lors des extrapolations (87) ; nous partageons l'avis unanime en jugeant qu'il conduit à des courbes d'extrapolation plus satisfaisantes. En ce qui concerne la valeur de "a", l'expression limite de DEBYE et HUCKEL (a=0) ne convient pas. Une autre valeur raisonnable du diamètre ionique, a = 3,85Å (telle que $1 + A''a\sqrt{\mu} \simeq 1 + \sqrt{\mu}$) conduit à une valeur de pK inférieure de 0,01 à celle correspondant à a = 6Å, quand le milieu hydroorganique contient 20 % de dioxanne. Cette différence augmente probablement avec le pourcentage en solvant organique. Le choix de a = 4,5Å rapproche les valeurs de $\gamma_{\pm HCl}$ calculées à l'aide de l'expression de DEBYE et HUCKEL, et les valeurs expérimentales de $\gamma_{\pm HCl}$ dans une solution de composition voisine HCl+KCl. Elle constitue probablement la valeur de "a" la mieux adaptée dans le cas des cations acides ; les valeurs de pK recalculées avec a = 4,5Å seraient alors inchangées en milieu dioxanne-eau 20 % et sans doute plus faibles dans le dioxanne-eau 45 %, que celles calculées avec a = 6Å.

Nous résumons dans le dernier tableau 20, les variations de pK correspondant à divers changements dans les conditions de la détermination.

TABLEAU 20 Variation des valeurs de pK due à un changement des conditions de la détermination

conditions de l'expérience ou hypothèse	changements possibles	milieu solvant dioxanne-eau 20 %	45 %
pile avec diffusion	pile sans diffusion		+ 0,12
$\gamma_{H^+} = \gamma_{\pm HCl} = \gamma_{Cl^-}$	$\gamma_{H^+} > \gamma_{\pm HCl} > \gamma_{Cl^-}$	diminue de	$d\gamma_{Cl^-}/2,3\gamma_{Cl^-}$
$\delta = f(m_{H^+}, \mu)$	$\delta = f(m_{HCl}, \mu)$	+ 0,01 (*)	+ 0,02 (*)
$\log\gamma_{\pm HCl} = \frac{-S''\sqrt{\mu}}{1 + 6A''\sqrt{\mu}}$	$\log\gamma_{\pm HCl} = \frac{-S''\sqrt{\mu}}{1 + 3,85A''\sqrt{\mu}}$	- 0,01 (*)	
$\log\gamma_{\pm HCl} = \frac{-S''\sqrt{\mu}}{1 + 6A''\sqrt{\mu}}$	$\log\gamma_{\pm HCl}$ dans HCl+KCl	-0,02 à -0,05*	- 0,15
$pK'_{N/M=cte}$	$pK'_{m_2-m_4=cte}$		- 0,20
$pK' - \frac{-S''\sqrt{\mu}}{1 + 6A''\sqrt{\mu}} = f(\mu)$	$pK' - S''\sqrt{\mu} = f(\mu)$	- 0,02 (*)	- 0,06 (*)

(*) Toutes ces variations sont considérées comme négligeables compte tenu de l'incertitude expérimentale.

C O N C L U S I O N

Les discussions précédentes sur la validité des valeurs de pK obtenues ont déterminé la suite de notre travail.

Les difficultés théoriques inhérentes à l'étude potentiométrique des acides modérément forts (81-83) nous paraissent réduites au minimum quand il s'agit d'un cation acide. Les solutions étudiées RH+HCl+KCl ont en effet des coefficients d'activité proches de ceux de HCl+KCl, et cela est d'autant plus vrai que RH est une base plus faible. La valeur de 4,5Å du paramètre ionique semble convenir : elle conduit à des valeurs de $\log\gamma_{\pm HCl}$, calculées à l'aide de l'expression classique de DEBYE et HUCKEL, voisines des valeurs expérimentales dans HCl+KCl ; elle permet d'obtenir une représentation linéaire et même horizontale des courbes conduisant aux valeurs de pK par extrapolation.

Dans ces conditions, il reste souhaitable d'améliorer la technique expérimentale. Rappelons que l'incertitude sur pK est due pour moins de 0,05 unité pH aux incertitudes sur les volumes et les molarités, et pour 0,04 à 0,12 unité pH aux incertitudes sur les mesures de pH ou de f.e.m. La technique du dosage, qui permet de faire varier "in situ" la composition de la solution, ne permet pas, en revanche, de la connaître avec le maximum de précision ; elle peut être remplacée par une préparation pondérale de chaque solution. Il faut surtout limiter les incertitudes relatives aux mesures de pH et de f.e.m.

Comme il n'est pas toujours possible d'employer l'électrode à hydrogène dont les performances sont les meilleures, nous nous sommes proposés d'établir les conditions d'emploi optimales des électrodes utilisées, et particulièrement celles de l'électrode de verre. La publication de mesures précises (88), effectuées à l'aide de certaines électrodes de verre, les nombreux travaux (89) concernant les électrodes de verre réversibles par rapport à d'autres cations que H^+, ainsi que la commercialisation de potentiomètres-pH mètres plus sensibles (90-91) nous ont encouragé à entreprendre cette étude.

La seconde partie de ce travail permettra d'analyser les écarts des électrodes de verre commerciales par rapport à la fonction hydrogène, en milieu acide et salin.

DEUXIEME PARTIE

FONCTION DES ELECTRODES DE VERRE EN SOLUTIONS MIXTES D'ACIDE CHLORHYDRIQUE ET DE CHLORURE DE SODIUM ET EN SOLUTIONS PURES D'ACIDE CHLORHYDRIQUE

Les électrodes de verre sont constituées d'un bulbe de verre "sensible" rempli d'un électrolyte dans lequel plonge une électrode de référence interne. Le potentiel de l'électrode est donc la somme du potentiel de la demi-pile interne et de celui de la membrane de verre. Il n'existe pas de théorie indiscutée et complète du mécanisme de fonctionnement de la membrane de verre. Les propriétés d'électrode étant en rapport étroit avec les propriétés chimiques et électriques du verre, nous traiterons ces dernières avant d'examiner les théories actuelles des électrodes de verre.

I/ - PROPRIETES CHIMIQUES ET ELECTRIQUES DES VERRES

Le comportement chimique et électrique des verres varie avec la composition chimique du verre, les traitements thermiques subis (trempe, recuit), et avec la température. Dans le cas d'électrodes de verre, il faut considérer, de plus, les caractéristiques géométriques de la membrane. Nous nous intéresserons plus particulièrement au comportement du verre ternaire SiO_2 72%, Na_2O 20% et CaO 6% (verre CORNING 015 ou SCHOTT 4073), à température de 25°C.

1. Structure des verres ternaires SiO_2 , Na_2O , CaO .

La représentation proposée par ZACHARIASEN (92) et confirmée par WARREN et coll. (93), est généralement admise (94-98) : chaque atome de Si occupe le centre du tétraèdre formé par quatre atomes d'oxygène. Ces atomes d'oxygène peuvent

appartenir à deux ou à un seul tétraèdre. Dans le premier cas, ces oxygènes sont dits "pontés". Ils sont à l'origine de la formation d'un réseau tridimensionnel, dans lequel les tétraèdres sont liés à d'autres tétraèdres par chacun de leurs quatre sommets. SiO_4 est appelé "formateur de réseau". Dans le second cas, les oxygènes sont dits "non pontés". Ils sont alors porteurs d'une charge négative. La neutralité électrique est assurée par des ions Na^+ ou Ca^{++} qui occupent les interstices du réseau.

Propriétés chimiques des verres.

Le contact entre le verre et une solution provoque des changements de composition de la solution et de la zone superficielle du verre. L'épaisseur de la couche superficielle ainsi différenciée de la masse du verre est en général très faible, 0,05-1µ , par rapport à l'épaisseur totale de la membrane d'une électrode de verre (50-150µ). La nature des constituants échangés entre la solution et le verre, la vitesse et l'importance de l'attaque du verre, influencent le fonctionnement de l'électrode dans les solutions. Seules l'eau et les solutions acides ou salines, que nous avons utilisées, ont retenu notre attention.

A/ Réaction du verre avec l'eau.

a) Nature des constituants extraits du verre

Les constituants alcalins du verre, plus solubles, sont facilement extraits par l'eau. La rapidité avec laquelle l'oxyde de sodium du verre CORNING 015 se dissout à température ordinaire ne permet pas de faire des mesures de pH d'eau pure, ou de solutions faiblement tamponnées (99-100). Si les constituants alcalins s'accumulent dans l'eau, celle-ci devient plus basique et plus corrosive.

Les constituants moins solubles que les alcalins peuvent être également solubilisés (101-106). Il apparaît en solution du métasilicate de sodium Na_2SiO_3, de l'acide métasilicique H_2SiO_3 et du métasilicate de calcium (101). Le premier

produit est le plus corrosif (105).

b) Nature des constituants pénétrant dans le verre

Les cations du milieu extérieur, H^+, Li^+, K^+, Ag^+ etc... peuvent pénétrer dans le verre par réaction d'échange avec les cations du verre. Ce phénomène est connu depuis longtemps (107).

La pénétration de l'eau est aussi anciennement connue (99). On la rend généralement responsable du gonflement des verres, observé en solution aqueuse et en atmosphère humide. L'hydratation maximale d'un verre d'électrode s'est avérée nécessaire à son bon fonctionnement (108-109). Ceci ne veut pas dire que les verres les plus hygroscopiques constituent nécessairement les meilleurs verres d'électrodes (110).

c) Mécanisme de la réaction

Les deux processus suivants semblent être admis :

- Un processus d'échange ionique entre les ions Na^+ du verre et les ions hydrogène de l'eau (106) conduit à l'extraction de Na^+. Les ions alcalinoterreux ne participeraient pas à cet échange (111), prédominant au-dessous de 80°C (112).

- Un processus de dissolution du réseau solubilise Na, Si et Ca dans des proportions égales à celles de ces atomes dans le verre. Il est prédominant au-dessus de 80°C (112).

Cette interprétation n'explique pas l'hydratation. L'hypothèse d'un échange ionique mettant en jeu des ions H^+ hydratés (113-115) est vraisemblable, mais ne justifie pas l'adsorption d'eau par réaction avec la vapeur d'eau. On admet généralement que l'eau adsorbée dans le verre peut provoquer la rupture partielle des liaisons $\equiv Si-O-Si \equiv$. L'hydrolyse complète conduirait à la dissolution du réseau.

d) Cinétique de la réaction

En perfectionnant la technique expérimentale de BEATTIE (104), RANA et DOUGLAS ont mis en évidence deux étapes dans

la cinétique de l'attaque des verres par l'eau (106) :

- Au début de la réaction et à température assez basse, la quantité de constituants alcalins extraits du verre est proportionnelle à la racine carrée du temps. Il semble que ce soit également le cas de SiO_2 , bien que le dosage de faibles quantités de silicium soit peu précis.

- A des températures suffisamment élevées et pour des temps de réaction suffisamment longs, les quantités de base et de silice extraites augmentent l'une et l'autre en fonction du temps. La vitesse de réaction est constante.

Dans leur discussion, les auteurs semblent avoir négligé un aspect intéressant de leurs résultats, relatif à la résistance chimique des verres.

e) Résistance chimique des verres

D'une façon générale, la résistance chimique des verres caractérise leur aptitude à résister à la corrosion. ISARD (116) définit parfaitement ce qu'elle doit être dans le cas particulier d'un verre d'électrode, dont le fonctionnement met en jeu une interaction avec la solution étudiée : la résistance chimique d'une électrode de verre doit être telle que le réseau anionique reste complètement insoluble pour fournir les sites utiles à l'échange ionique dont dépend le potentiel d'électrode.

La résistance chimique d'un verre donné dépend de nombreux facteurs. La nature du milieu extérieur, la température et la durée de la réaction en sont les principaux. Comme la réaction a lieu à l'interface verre-solution, d'autres facteurs peuvent intervenir en modifiant l'aire de contact ou l'état de réactivité de la surface (état de division du verre, traitements superficiels mécaniques ou chimiques). De très nombreux travaux ont eu pour objet la corrosion des verres, mais le choix arbitraire de la durée, de la température et des réactifs d'attaque ne permet pas d'étude comparative valable. RANA et DOUGLAS, en normalisant certains facteurs d'intérêt secondaire, indiquent une méthode rationnelle permettant de caractériser quantitativement la résistance chimique des verres. Les grandeurs qu'il faut déterminer dans les conditions qu'ils ont définies, nous semblent être :

- La durée de la première étape de la réaction. Elle représente l'intervalle de temps pendant lequel la résistance du verre est maximale, car la dissolution du réseau n'est pas prépondérante. Il paraît vraisemblable (cf. réf.117) que les défauts de fonctionnement que présente une électrode de verre après un certain temps d'utilisation, sont en rapport avec l'accroissement de la dissolution du réseau. La durée de la première étape caractériserait alors la "durée de vie" d'une électrode.

- Les quantités respectives d'oxyde de sodium extraites du verre par échange ionique, et par dissolution du réseau, au cours de cette première étape. S'il n'y a pas eu dissolution du réseau, la résistance chimique maximale est totale, au sens de ISARD.

Ces trois grandeurs ont été calculées à l'aide des résultats de RANA et DOUGLAS dans le cas de verres ternaires SiO_2 , Na_2O , CaO . Nous avons comparé les "durées de vie" (environ 9-14 mois à 25°C) et les résistances chimiques, et avons discuté la méthode habituelle de conservation des électrodes de verre (cf. appendice 4).

B/ Réaction du verre avec les solutions acides et salines.

L'action des solutions acides ou salines diluées est mal connue. Les constituants basiques extraits du verre sont neutralisés et ceci explique, sans doute, que les électrodes soient parfois conservées en milieu légèrement acide.

HUBBARD, HAMILTON et FINN (118) ont mis en évidence une diminution de la couche superficielle gonflée, en solutions concentrées de HCl, SO_4H_2 et PO_4H_3 , de pH 3 à -1. L'effet augmente avec l'acidité, et diffère, à pH égal, d'un acide à l'autre. Les auteurs avancent deux hypothèses, soit la diminution de l'épaisseur de la couche hydratée par déshydratation osmotique, soit la solubilité partielle du réseau silicique. SCHWABE, IZMAILOV et leurs coll. (119-121) ont prouvé, à l'aide d'anions radioactifs, que les molécules d'acides halogénés HX pénètrent dans la couche superficielle du verre. Par contre, SO_4H_2 et PO_4H_3 ne sont pas absorbés (120).

3. Propriétés électriques des verres.

Les verres ont des propriétés de conducteur et de diélectrique. En courant continu, la résistance et la conductivité dépendent du transport par les porteurs de charges mobiles. En courant alternatif, les propriétés électriques (impédance et relaxation diélectrique) mettent en jeu non seulement les porteurs mobiles, mais également les ions et dipôles relativement peu mobiles.

A/ Conductivité des verres.

La résistance électrique des électrodes de verre est élevée, 10 à 500MΩ (122) à température ordinaire, et augmente considérablement quand la température diminue. Cette caractéristique est à l'origine de nombreuses difficultés expérimentales rencontrées au cours de la mesure des potentiels des électrodes de verre. La résistance dépend également de la composition des verres, de leur prétraitement thermique, et enfin de l'épaisseur de la membrane de l'électrode. Elle représente le premier critère de sélection de nouvelles compositions de verre.

Les conclusions généralement admises à propos de la conductivité des verres ternaires SiO_2, Na_2O, CaO sont les suivantes (97) :

- La conduction est de nature électrolytique, c'est-à-dire ionique.

- Le courant est presqu'exclusivement transporté par les ions alcalins (c'est le cas de tous les verres contenant des quantités appréciables d'oxydes alcalins). Les expériences de SCHWABE et DAHMS (123), en plus de celles citées par OWEN (97), confirment que H^+ ne contribue pas à la conductivité du verre CORNING 015.

- Tous les ions Na^+ présents dans le verre ne participent pas au transport du courant. Le pourcentage d'ions mobiles augmente avec la température.

La conduction ionique relève d'un mécanisme de diffusion (124). COMPAAN et HAVEN (125) interprètent les mesures de

conductivité et de diffusion à l'aide du mécanisme de diffusion interstitielle indirecte : dans un verre dont les interstices disponibles pour les cations modificateurs du réseau sont divisés en sites et intersites de niveaux d'énergie différents, un ion Na^+ en position d'intersite saute dans le site que libère un autre ion Na^+ en allant dans un intersite voisin. DOREMUS (126) estime cependant que de telles mesures n'indiquent pas un mécanisme de diffusion particulier, mais plutôt une séparation de certains verres en deux phases amorphes, à un échelon microscopique.

B/ Propriétés diélectriques des verres.

La résistance des verres, intervenant lors des mesures de potentiel d'électrodes, a longtemps été considérée comme plus importante que leur impédance (127-128). Les théories récentes (129) confirment qu'il n'en est rien, et que la mesure de l'impédance est indispensable à l'étude des états pseudo-stationnaire, stationnaire, et transitoire de la membrane de verre (129b).

L'impédance des verres est beaucoup plus faible que leur résistance et varie considérablement avec la fréquence. La différence entre résistance et impédance fut attribuée à une polarisation des électrodes (127-130). On admet maintenant qu'elle est due à un phénomène de pertes diélectriques (128-131). D'après STEVELS, les mécanismes de pertes diélectriques sont au nombre de quatre : par conduction, par relaxation ionique, par déformation du réseau et par vibration de l'ensemble des ions et atomes (132).

En utilisant le concept de défauts, CHARLES (133) montre qu'un mécanisme de migration simple peut expliquer la polarisation par orientation, la conductivité en courant continu et en courant alternatif, et la diffusion des ions Na^+, dans un verre binaire Na_2O-SiO_2.

C/ Circuit électrique équivalent des électrodes.

Le circuit électrique équivalent est un modèle permettant de représenter le comportement électrique. Ce dernier est complexe puisqu'il tient compte des propriétés électriques des verres, mais aussi du phénomène de charge d'espace (double couche) commun à toutes les électrodes.

Un circuit électrique équivalent simple à été donné par BATES (134) : une capacité d'origine électrostatique est en parallèle avec une résistance chimique, et une capacité variable en série. Les travaux de BUCK (131b) et BRAND et RECHNITZ (135), concernant le potentiel transitoire de l'électrode de verre, proposent d'autres circuits équivalents.

Les propriétés de la couche superficielle.

Différents termes sont utilisés pour désigner les couches du verre qui n'ont pas la même composition chimique ni la même structure que l'intérieur du verre : couche ou film superficiel, couche de gel, couche superficielle gonflée, film de verre hydrolysé, surface hydratée, etc... On peut penser, à priori, que ces termes représentent la même partie du verre. Un examen des différents mémoires montre qu'il y a lieu de distinguer plusieurs couches (ou films) superficielles suivant leur origine :

- La couche superficielle formée par échange ionique

La composition en constituants originaux du verre a été déterminée récemment par analyse de fractions successives de verre dissoutes à l'aide de HF (111). Le rapport des masses de Ca et de Si reste égal à celui de ces atomes dans le verre, mais le profil de concentration de Na^+ en fonction du nombre de "couches ioniques" permet de mettre en évidence deux régions de caractéristiques très dissemblables. La région externe, de fraction molaire en Na^+ faible et constante, a une structure lâche (le coefficient

coll. (117,138), remarquant la faible influence de la plupart des solvants sur le comportement de certains verres d'électrodes, supposent que la couche d'échange d'ion est plus profonde. Remarquons que cette hypothèse paraît en accord avec les résultats de BOKSAY, BOUQUET et DOBOS (111), si l'on identifie la couche hydratée-hydrolysée à la "zone externe" du film d'échange d'ion.

II/ - POTENTIEL STATIONNAIRE DES ELECTRODES DE VERRE A COURANT NUL.

Depuis la découverte de la fonction hydrogène des électrodes de verre par CREMER (139) en 1906, et les travaux de HABER et KLEMENSIEWICZ (108), de nombreuses théories relatives au fonctionnement des électrodes de verre et à leur sélectivité par rapport à un cation,ont été proposées (20,24,140).

Les théories les plus récentes peuvent être grossièrement divisées en deux groupes :

- Les théories de "l'échange ionique" (141-145)

Le potentiel de la membrane de verre est considéré comme un potentiel "de frontière de phase" (ou "d'interface", ou "d'échange ionique", ou "de DONNAN" (146)) ayant pour origine un équilibre d'échange ionique à l'interface verre-solution. La différence des potentiels chimiques des ions entre la surface du verre et la solution crée une différence de potentiel électrique (car les potentiels électrochimiques sont égaux).

- Les théories de la "diffusion" (147-149)

Le potentiel de la membrane de verre serait dû à la diffusion de deux ou plusieurs espèces cationiques de mobilités différentes. Le potentiel de diffusion ainsi créé à l'intérieur de la membrane proviendrait des mobilités différentes des cations tendant à provoquer une séparation des charges.

de diffusion de Na^+ est élevé). Dans la région interne, la fraction molaire de Na^+ augmente très rapidement jusqu'à sa valeur dans la masse du verre ; la structure se rapproche de celle du verre. Le gradient de concentration maintenant la diffusion de Na^+ change considérablement à la frontière entre les deux régions externes et internes du film. Le changement de structure peut avoir lieu quand la concentration en Na^+ a dépassé un seuil critique, sous l'influence de la pénétration d'ions H_3O^+ plus volumineux que Na^+.

Il n'y a pas d'étude équivalente de la teneur en constituants fournis par la solution, tels que H^+ ou H_2O. Cependant, la quantité totale de tritium absorbée a été mesurée en fonction du temps (elle devient constante après 3 jours (123)), et du pH (136).

L'épaisseur de la couche superficielle d'échange ionique est déterminée par les vitesses relatives des processus d'échange d'ion et de dissolution du réseau (cf. appendice 4).

- La couche superficielle hydratée et la couche superficielle hydrolysée

Ces deux dernières couches désignent respectivement la zone du verre comportant de l'eau sous forme moléculaire (libre ou solvatée), et celle dont une partie des liaisons $\geqslant Si-O-Si \leqslant$ ont été rompues par hydrolyse. Elles sont distinctes en théorie, la couche hydrolysée se formant aux dépens de la première. Leur ensemble peut être appelé gel ou couche gonflée.

Leur composition chimique et leur structure n'ont pas été étudiées, mais les propriétés électriques superficielles du verre semblent dépendre d'elles. Suivant EISENMAN (137), par exemple, l'hydratation d'un film mince de verre NAS 27-4 divise sa résistance chimique par 1000 environ et multiplie par 1000 à 10 000 le coefficient de diffusion de Na^+, qui devient intermédiaire entre celui de la solution aqueuse et celui du verre sec.

L'épaisseur du film superficiel est égale à celle de la couche superficielle, d'échange d'ion ou hydratée-hydrolysée, qui pénètre le plus profondément dans le verre. NICOLSKY et

EISENMAN et ses collaborateurs (150-152) ont effectué la synthèse de ces théories en se fondant sur une hypothèse de TEORELL (153), déjà utilisée par HELFFERICH (154) et MAC KAY et MEARES (155). TEORELL reconnaissait que le potentiel d'une membrane doit être la somme des processus d'équilibre aux frontières membrane-solution, et des processus de diffusion dans la membrane. D'après EISENMAN (156), il serait difficile de concevoir que l'équilibre d'échange ionique puisse favoriser certains cations, sans que les mobilités des cations dans le verre soient différentes et inversement ; les hypothèses classiques de la "frontière de phase" et de "la diffusion" ne doivent pas être prises comme une alternative, mais plutôt comme des conséquences, obligatoirement coexistantes ; la question de l'origine du potentiel d'électrode devient par conséquent le problème de la contribution quantitative de chaque processus plutôt que celui de l'élimination de l'un des deux.

EISENMAN et ses collaborateurs ont traité les différents cas du potentiel stationnaire à courant nul (150) et à courant différent de zéro (152), et du potentiel non stationnaire (ou transitoire) (151). Le verre est toujours supposé homogène, c'est-à-dire sans couche superficielle. Par contre, l'analyse récente de BUCK (129) s'applique à la masse et à la couche hydratée des verres.

Etant donné que la f.e.m. d'une pile se mesure par méthode d'opposition à courant nul, nous envisagerons la théorie des potentiels stationnaire et transitoire uniquement dans ce cas. Nous avons jugé commode d'exposer tout d'abord la théorie d'EISENMAN et de considérer par la suite les travaux des autres auteurs. La complexité des expressions nous a invité à supprimer les signes des cations quand ces derniers figurent en indice.

1. Théorie d'EISENMAN.

A/ Modèle et hypothèses.

Le verre est considéré comme une membrane échangeuse de cations, imperméable aux anions et au solvant. Cette membrane

comporte des sites anioniques monovalents localisés (qui ne sont pas obligatoirement répartis de façon uniforme). Les propriétés de la membrane sont complètement déterminées par les propriétés des sites (indépendantes de leur position), et par la concentration des sites. Elles peuvent varier uniquement suivant l'axe des x perpendiculaire aux deux surfaces de la membrane, de x=0 sur une surface, à x=d sur l'autre. En d'autres termes , les sites sont tous identiques et leur concentration varie suivant l'axe des x.

Les hypothèses concernant le cas d'un verre échangeur de deux cations H^+ et M^+ sont les suivantes :

- La seule force agissant sur les cations est le gradient du potentiel électrochimique $\tilde{\mu}$

- Les potentiels chimiques normaux dans le verre, $\mu_i^\circ(x)$, peuvent se mettre sous la forme

$$\mu^\circ(x) = \mu^\circ_{\text{unitaire}} + f(Co)$$

où Co est la concentration des sites (en moles par cm^3). La fonction f(Co) tient compte de l'anisotropie du verre. Elle est la même pour toutes les espèces cationiques. Le terme $\mu^\circ_{\text{unitaire}}$ est constant. Par conséquent :

$$\frac{\partial \mu_H^\circ}{\partial x} = \frac{\partial \mu_M^\circ}{\partial x} \qquad \text{-83-}$$

- La diffusion des ions dans la membrane est assurée par des sauts de site en site. L'expression de la mobilité des ions est de la forme :

$$u_i = \text{cte} \times \Gamma_i \lambda^2$$

λ est le libre parcours moyen, et Γ_i la fréquence moyenne de sauts. Le terme Γ_i dépend uniquement des propriétés des sites, et λ^2 de leur concentration,

$$\lambda^2 = \text{cte} \times Co^{-2/3}$$

Par conséquent la mobilité s'écrit :

$$u_i = cte \times \Gamma_i c_o^{-2/3} = Q_i c_o^{-2/3} \quad .$$

Le facteur Q_i , caractéristique des propriétés des sites, étant constant dans le cas d'une membrane donnée, le rapport des mobilités est également constant :

$$\frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{u_M}{u_H}\right] = 0 \qquad -84-$$

- L'expression des activités des cations dans le verre, en fonction de la concentration, est de la forme :

$$a_H = p c_H^n$$
$$a_M = p c_M^n \qquad -85-$$

n est le paramètre caractérisant le comportement de la membrane. Il est égal à 1 dans le cas d'une membrane idéale. Le facteur de proportionnalité p dépend des propriétés de la membrane.

- Le paramètre n est fonction uniquement des propriétés des sites. Il est donc indépendant de x.

$$\frac{\partial n}{\partial x} = 0 \qquad -86$$

- Les échanges de cations entre les surfaces du verre et les solutions ont atteint leur état d'équilibre.

B/ Application des équations des processus irréversibles.

Les équations qui suivent permettent de traiter les cas du potentiel, stationnaire ou non, de l'électrode de verre non hydratée, à courant nul ou constant.

- Equations des flux : les cations se déplacent sous l'influence du gradient de leur potentiel électrochimique :

$$J_H = - c_H u_H \frac{\partial \tilde{\mu}_H}{\partial x} = - c_H u_H \cdot \frac{\partial}{\partial x} (\mu_H^o + RTLoga_H + zF\Psi)$$

J_i est le flux du cation i par unité de surface. La valence z est égale à 1. Les symboles F (faraday) et Ψ (potentiel électrique) ont leur signification habituelle. En introduisant l'équation -85- dans l'expression de J_i, on obtient :

$$J_H = - c_H u_H \cdot \frac{\partial}{\partial x} (\mu_H^o + nRTLogc_H + RTLogp + zF\Psi) \qquad -87-$$

et $$J_M = - c_M u_M \cdot \frac{\partial}{\partial x} (\mu_M^o + nRTLogc_M + RTLogp + zF\Psi) \qquad -88-$$

- Equation d'électroneutralité macroscopique : la somme des concentrations des cations mobiles dans le verre est égale à la concentration des sites.

$$c_M + c_H = c_o \qquad -89-$$

- Equation de conservation des cations :

$$\frac{\partial J_H}{\partial x} = - \frac{\partial c_H}{\partial t}$$

$$\frac{\partial J_M}{\partial x} = - \frac{\partial c_M}{\partial t} \qquad -90-$$

Ces équations sont nulles dans le cas du potentiel stationnaire.

- Equation de densité du courant :

$$I = zF (J_H + J_M) \qquad -91-$$

à courant nul, $J_H + J_M = 0$.

- Equation de continuité des potentiels électrochimiques

Les potentiels électrochimiques $\tilde{\mu}_i$ des cations H^+ et M^+ sont égaux dans les phases en équilibre

solution(')-surface de verre (x=0) d'une part, et solution(")-surface de verre (x=d) d'autre part :

$$\mu'^{o}_H + RTLoga'_H + zF\Psi' = \mu^{o}_H(0) + RTLoga_H(0) + zF\Psi(0) \qquad -92-$$

$$\mu'^{o}_M + RTLoga'_M + zF\Psi' = \mu^{o}_M(0) + RTLoga_M(0) + zF\Psi(0) \qquad -93-$$

$$\mu''^{o}_H + RTLoga''_H + zF\Psi'' = \mu^{o}_H(d) + RTLoga_H(d) + zF\Psi(d) \qquad -94-$$

$$\mu''^{o}_M + RTLoga''_M + zF\Psi'' = \mu^{o}_M(d) + RTLoga_M(d) + zF\Psi(d) \qquad -95-$$

Les équations -92-93- et -94-95- permettent d'obtenir par différence:

$$\mu^{o}_H(0) - \mu'^{o}_H - \mu^{o}_M(0) + \mu'^{o}_M = RTLog\frac{a'_H \cdot a_M(0)}{a'_M \cdot a_H(0)} = RTLogK'_{HM} \qquad -96-$$

$$\mu^{o}_H(d) - \mu''^{o}_H - \mu^{o}_M(d) + \mu''^{o}_M = RTLog\frac{a''_H \cdot a_M(d)}{a''_M \cdot a_H(d)} = RTLogK''_{HM} \qquad -97-$$

K'_{HM} et K''_{HM} sont les constantes des équilibres d'échange ionique entre la solution et la surface du verre.

C/ Résultats théoriques.

La résolution des équations précédentes permet d'obtenir successivement le potentiel de diffusion à l'intérieur de la membrane, $E_d = \Psi(d)-\Psi(0)$, le potentiel de membrane, $E_m = \Psi''-\Psi'$, et les potentiels de frontière interne, $E_{fi} = \Psi''-\Psi(d)$, et externe, $E_{fe} = \Psi(0)-\Psi'$. On peut aussi calculer les concentrations $c_i(x)$ dans le verre et le flux des cations. Nous rapportons, ci-dessous, les expressions des potentiels E_d, E_m et $E_f = E_{fi}+E_{fe}$ en fonction des activités des ions en solutions (') et (").

a) potentiel de diffusion

$$E_d = \frac{\mu_H^o(0) - \mu_H^o(d)}{F} + \frac{RT}{F} \text{Log} \frac{p(0)}{p(d)} \qquad -98-$$

$$+ \frac{nRT}{F} \text{Log} \frac{c_o(0)}{c_o(d)} \frac{a_H''^{1/n} + (K_{HM}'' a_M'')^{1/n}}{a_H'^{1/n} + (K_{HM}' a_M')^{1/n}} \cdot \frac{a_H'^{1/n} + \frac{u_M}{u_H} (K_{HM}' a_M')^{1/n}}{a_H''^{1/n} + \frac{u_M}{u_H} (K_{HM}'' a_M'')^{1/n}}$$

b) potentiel de membrane

$$E_m = \frac{\mu_H'^o - \mu_H''^o}{F} + n\frac{RT}{F} \text{Log} \frac{a_H'^{1/n} + \frac{u_M}{u_H} (K_{HM}' a_M')^{1/n}}{a_H''^{1/n} + \frac{u_M}{u_H} (K_{HM}'' a_M'')^{1/n}} \qquad -99-$$

c) potentiels de frontière

$$E_f = \frac{\mu_H^o(d) - \mu_H^o(0) - \mu_H''^o + \mu_H'^o}{F} + \frac{RT}{F} \text{Log} \frac{p(d)}{p(0)}$$

$$+ n\frac{RT}{F} \text{Log} \frac{c_o(d)}{c_o(0)} \cdot \frac{a_H'^{1/n} + (K_{HM}' a_M')^{1/n}}{a_H''^{1/n} + (K_{HM}'' a_M'')^{1/n}} \qquad -100-$$

d) potentiel d'une électrode de verre

Le potentiel d'une électrode de verre est la somme du potentiel constant de la 1/2 pile interne, E_i, et du potentiel de membrane E_m. Dans le cas d'une électrode scellée, la solution interne (") ne change pas ; les activités a_H'' et a_M'' sont constantes ainsi que E_i. Le potentiel stationnaire de l'électrode de verre, à courant nul, s'écrit :

$$E_v = E_v^o + \frac{RT}{F} \text{Log} \left[a_H'^{1/n} + (K a_M')^{1/n} \right]^n \qquad -101-$$

K est la constante de sélectivité potentielle, définie par l'identité :

$$K \equiv K_{HM}' \left(\frac{u_M}{u_H}\right)^n \qquad -102$$

E_v^o est la somme des termes constants :

$$E_v^o = E_i + \frac{\mu_H'^o - \mu_H''^o}{F} - \frac{RT}{F} \text{Log} \left[a_H''^{1/n} + \frac{u_M}{u_H} (K''_{HM} . a_M'')^{1/n} \right]^n \qquad -103-$$

Si les solvants des solutions (') et (") sont les mêmes, $\mu_H'^o$ et $\mu_H''^o$ sont égaux.

Le potentiel de l'électrode de verre est ainsi exprimé en fonction des activités a_H' et a_M' des cations dans la solution extérieure. L'électrode de verre possède la fonction hydrogène si K est nul, et devient réversible par rapport à M^+ si K est grand.

Les équations -92- à -97- ont été établies en supposant que les solutions et les surfaces du verre sont en équilibre. Celui-ci a lieu avant que l'état stationnaire soit atteint, d'après CONTI et EISENMAN (151).

e) écart à la fonction hydrogène

Dans une solution contenant des ions H^+ et M^+, une électrode de verre réversible par rapport à H^+ devrait avoir un potentiel de la forme :

$$E_v = E_v^o + \frac{RT}{F} \text{Log} a_H' \quad .$$

L'écart à la fonction hydrogène d'une électrode qui "répond" suivant l'équation -101- est donc :

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \text{Log} \left[1 + \left(K \frac{a_M'}{a_H'} \right)^{1/n} \right]^n \qquad -104-$$

2. Potentiel de frontière de phase (ou d'échange ionique).

Les expressions du potentiel d'interface et de la constante d'équilibre, dues à la réaction d'échange,

$$H^+_{\text{verre}} + M^+_{\text{solution}(')} \rightleftharpoons H^+_{\text{solution}(')} + M^+_{\text{verre}}$$

sont obtenues à partir des équations -92- et -96- :

$$E = \frac{\mu'^{o}_H - \mu^{o}_H}{F} + \frac{RT}{F} \text{Log} \frac{a'_H}{a_H} \qquad -105-$$

$$K'_{HM} = \frac{a'_H \cdot a_M}{a'_M \cdot a_H} \qquad -106-$$

Elles sont généralement admises dans le cadre de la théorie d'échange ionique.

Ces équations posent le problème de la constance des potentiels chimiques normaux, et de l'évaluation des activités cationiques dans le verre. Dans le milieu homogène que constitue un verre totalement hydraté, les potentiels chimiques normaux se sont avérés constants (157). L'évaluation des activités dans le verre a été tentée par voie théorique et semi-empirique. Nous les présentons par ordre de complexité croissante des expressions du potentiel d'électrode de verre auxquelles elles conduisent.

A/ Représentation des activités dans le verre en fonction d'une puissance de la fraction molaire.

a) hypothèse de NICOLSKY (1937)

Dès 1937, NICOLSKY (142) supposait que les coefficients d'activité des cations dans le verre étaient constants (ce qui revient à les rendre indépendants du degré de substitution d'une espèce d'ion par une autre), et égaux à 1. Il obtenait :

$$E = E^{o} + \frac{RT}{F} \text{Log}(a'_H + K'_{HM} a'_M) \qquad -107-$$

b) hypothèse d'EISENMAN (1962)

L'hypothèse d'EISENMAN, $a_i = pc_i^n$, a été suggérée par l'examen de l'équation empirique :

$$K'_{AB} = \frac{a'_A \cdot N_B^n}{a'_B \cdot N_A^n}$$

N_i : fraction molaire de i dans l'échangeur

qui permet d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus à l'aide d'échangeurs de cations minéraux ou organiques (150,158). Dans l'hypothèse d'EISENMAN, le coefficient d'activité rationnel (échelle de fraction molaire) s'écrit :

$$f_i(x) = p(x)\ N_i^{n-1}(x) \qquad -108-$$

et le potentiel d'interface devient :

$$E = E^o + n\frac{RT}{F} \mathrm{Log}\left\{ a'^{\,1/n}_H + (K'_{HM} a'_M)^{1/n} \right\} \qquad -109-$$

c) hypothèse de LUNDQUIST (1953)

LUNDQUIST (159) suppose que le remplacement d'un cation par un autre dans le verre modifie les énergies de liaisons réseau anionique - cations. Il utilise la théorie statistique de FOWLER et GUGGENHEIM, et obtient :

$$K'_{HM} = \frac{a'_H \cdot N_M^{n_M}}{a'_M \cdot N_H^{n_H}} \qquad -110-$$

n_H et n_M sont des constantes reliées à l'énergie d'interéchange et au nombre de coordination des cations. En posant $a_i = N_i^{n_i}$, l'expression du potentiel de frontière n'est pas simple, mais on trouve une relation entre l'écart à la fonction hydrogène $\Delta E = -RT/F\ \mathrm{Log}a_H$ et les activités en solution :

$$1 - e^{-\frac{F\Delta E}{n_H RT}} = \left\{ \frac{K'_{HM} a'_M}{a'_H} e^{-\frac{F\Delta E}{RT}} \right\}^{1/n_M} \qquad -111-$$

B/ Représentation semi-empirique des activités dans le verre.

a) hypothèse de LENGYEL

LENGYEL et coll. observent un bon accord entre les valeurs de N_M obtenues par méthode radioactive (160,161) et à partir de l'écart à la fonction hydrogène, en supposant dans ce dernier cas que $f_H=1$ (162). La valeur $f_H=1$ ainsi adoptée, introduite dans les expressions -105- et -106-, conduit à

$$E = E^o + \frac{RT}{F} \text{Log}\left(a'_H + \frac{K'_{HM}}{f_M} \cdot a'_M\right) \quad . \qquad -112-$$

Des déterminations indépendantes de E et de K'_{HM} permettent aux auteurs de proposer l'équation empirique :

$$f_M = K'_{HM}(\alpha N_M + \beta)^{\lambda} \qquad -113-$$

α, β et λ sont des constantes sans signification physique. Les expressions du potentiel de l'électrode de verre et de l'écart à la fonction hydrogène ne sont pas simples.

Remarquons que DOREMUS (163) critique la validité du calcul de K'_{HM_+} par méthode radioactive (160,161) dans le cas de cations H^+ et Na^+ dont les coefficients de diffusion sont différents.

b) hypothèse de SCHWABE

A l'aide des mêmes méthodes de radioactivité et de mesure de l'erreur alcaline, SCHWABE et DAHMS (164) déterminent les valeurs de f_H et f_{Na} en fonction de N_H et N_{Na}. Ils concluent que f_H varie moins avec N_H que f_{Na} avec N_{Na}. L'interprétation empirique des écarts à la fonction hydrogène est de même forme que celle obtenue théoriquement par LUNDQUIST.

C/"Théorie généralisée" de l'échange ionique.

La "théorie simplifiée" présentée par NICOLSKY en [illegible] a été considérablement remaniée sous le nom de "théorie généralisée" Le modèle du verre est fondé sur l'hétérogénéité des liaisons des cations avec le réseau anionique : le verre est considéré comme un ensemble de n groupes générateurs de cations H^+ et M^+. Chaque groupe i présente C_i^o fonctions $HR_i + MR_i$, susceptibles de se dissocier en donnant un reste anionique Ri et un cation H^+ ou M^+. A partir de ce modèle, deux développements ont été proposés dont le but est d'introduire des constantes tenant compte de l'hétérogénéité des liaisons.

a) premier développement (1953)

L'activité partielle d'un cation dans un groupe i est exprimée comme le produit de sa concentration par un coefficient α_i caractéristique de son énergie de liaison dans le groupe (analogue à un coefficient d'activité). L'activité des cations dans le verre est supposée être la somme de ses activités partielles :

$$a_H = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i^H c_i \qquad a_M = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i^M (c_i^o - c_i)$$

c_i : concentration de HR_i

$c_i^o - c_i$: concentration de MR_i

α_i^H, α_i^M : constante caractérisant l'énergie de liaisons $H\text{-}R_i$ ou $M\text{-}R_i$

Les cations H^+ et M^+ sont répartis entre les différents groupes générateurs de cations, à l'aide des réactions d'échange :

$$HR_j + MR_i \rightleftharpoons MR_j + HR_i ,$$

dont la constante d'équilibre est k_{ji}. NICOLSKY (165) obtient alors :

[illegible] -114-

La courbe représentant $E=f(-Loga'_H)$, calculée à l'aide de cette équation et $n=3$, coincide avec la courbe expérimentale dans le cas du verre CORNING 015, en milieu basique.

b) deuxième développement (1962)

La théorie précédente supposait la dissociation totale de HR_i et MR_i, la différence des énergies de liaisons $H-R_i$ et $M-R_i$ étant traduite par la notion d'activité partielle. Cette nouvelle théorie exprime l'hétérogénéité des énergies de liaisons à l'aide de constantes k_i^H et k_i^M de la dissociation partielle des groupes $H-R_i$ et $M-R_i$, les coefficients d'activité des cations dans le verre étant supposés égaux à l'unité. Les équations de conservation des masses et d'électroneutralité conduisent à :

$$E = E^o + \frac{RT}{F} Log \frac{a'_H + K'_{HM} a'_M}{c_R} \quad . \qquad -115-$$

où c_R, concentration en restes anioniques est solution de l'équation:

$$\frac{c_R}{a'_H + K'_{HM} a'_M} = \sum_{i=1}^{n} \frac{c_i^o}{(1+\frac{c_R}{k_i^H}) a'_H + (1+\frac{c_R}{k_i^M}) K'_{HM} a'_M} \quad . \qquad -116-$$

NICOLSKY et SCHULTZ (166,167) traitent des cas particuliers :

- Si c_R est constant (groupes HR_i et MR_i totalement dissociés, ou constantes k_i^H et k_i^M voisines), on trouve l'équation -107- de la théorie simplifiée.

- Si le verre comporte un seul groupe générateur de cations ($n=1$) faiblement dissocié, il vient (avec $\alpha = k_i^H/k_i^M$) :

$$E = E^o + \frac{RT}{F} Log(a'_H + K'_{HM} a'_M)(a'_H + \alpha K'_{HM} a'_M) \quad . \qquad -117-$$

Cette équation est vérifiée dans le cas de verres binaires Na_2O-SiO_2, qui ne comportent qu'un oxyde acide générateur de réseau.

- Si le verre comporte deux groupes ionisables (n=2), on obtient :

$$E = E^{o} + \frac{RT}{2F} \text{Log}\left(a'_H + K'_{HM} a'_M\right)$$

$$- \frac{RT}{2F} \text{Log}\left[\frac{1}{a'_H + \alpha_1 K'_{HM} a'_M} + \frac{\beta}{a'_H + \alpha_2 K'_{HM} a'_M}\right] \qquad -118-$$

$$\alpha_1 = \frac{k_1^H}{k_1^M} \quad ; \quad \alpha_2 = \frac{k_2^H}{k_2^M} \quad ; \quad \beta = \frac{k_2^H \, c_2^o}{k_1^H \, c_1^o}$$

Cette équation permet d'expliquer le comportement des verres possédant deux oxydes générateurs de réseau (SiO_2 et Al_2O_3).

Remarquons, en conclusion, que NICOLSKY et ses collaborateurs admettent l'existence d'un potentiel supplémentaire de diffusion (168). Par contre SCHWABE, LENGYEL et coll., niant la diffusion de H^+, ne reconnaissent évidemment pas le phénomène d'interdiffusion, générateur du potentiel de diffusion (164,169).

3. Potentiel de diffusion.

Le calcul du potentiel de diffusion dans la membrane est effectué par tous les chercheurs en supposant que le rapport des mobilités dans le verre est constant. Il n'y a pas de théorie liant la mobilité à la structure du verre, et permettant de discuter cette hypothèse.

D'après DOREMUS (170), elle est raisonnable uniquement dans le cas de certains verres. La plupart des mesures de rapport de mobilités ont été effectuées à haute température, sur des verres non hydratés (171). Dans des verres complètement hydratés, les mobilités dépendent de la fraction molaire (157), et la variation de leur rapport devrait être considérée.

Application aux verres hétérogènes. Rôle de la couche superficielle.

Les théories exposées ci-dessus considèrent le verre comme un milieu chimique homogène. Prenons pour exemple la théorie d'EISENMAN. Elle suppose explicitement, d'après l'auteur (137), que les différences de potentiel chimique standard des deux cations participant à l'échange ionique, et le rapport de leurs mobilités, sont constants dans le verre {cf. équations -83- et -84-}. Ces hypothèses sont raisonnables dans le cas d'un échangeur d'ion chimiquement homogène (qui peut être un verre non hydraté aussi bien qu'un verre totalement hydraté) ; elles sont peu probables dans le cas d'un verre dont la couche superficielle a des propriétés différentes de celles de la masse du verre.

Pour analyser le comportement d'un verre hétérogène, DOREMUS (172) suppose qu'il est composé de plusieurs phases en équilibre à leurs interfaces, auxquelles on peut appliquer les équations des verres homogènes. Un bulbe de verre, en contact avec des solutions interne et externe, devrait comporter trois phases. Les calculs ont été effectués dans le cas de deux phases ; l'auteur discute les conditions mathématiques dans lesquelles l'équation obtenue pour le potentiel de membrane est identique à la relation -99- valable dans le cas des verres homogènes.

Nous préférons nous en tenir aux considérations qualitatives suivantes, relatives au rôle de la couche superficielle dans le mécanisme de fonctionnement de l'électrode. Celui-ci peut sembler, à priori, prépondérant, puisqu'il est connu que l'hydratation des verres est indispensable au bon fonctionnement des électrodes (cf. p 78).

A/ Cas où le rôle de la couche superficielle est prédominant.

D'après EISENMAN (137), quand la couche hydratée est suffisamment épaisse pour que ses propriétés chimiques soient uniformes, celles-ci déterminent le potentiel de l'électrode de verre. Pendant le temps d'une mesure, en effet, la profondeur à

laquelle peuvent diffuser les cations qui participent à l'échange ionique, est plus faible que l'épaisseur (plusieurs centaines de couches ioniques) de certains films hydratés (171,173).

Dans ces conditions, l'expression -99- du potentiel de membrane met en jeu le rapport u_j/u_i des mobilités des cations dans les couches hydratées, et les constantes d'équilibre K'_{ij} et K''_{ij} de l'échange ionique aux interfaces solution-couches hydratées. Il y a bien transport de courant dans la masse du verre, grâce au mouvement des ions Na^+, mais aucun potentiel de diffusion n'est engendré par le déplacement d'une seule espèce ionique.

TADROS et LYKLEMA (174), à l'aide d'autres arguments, considèrent aussi comme facteur principal du potentiel d'électrode la mobilité ionique dans la couche de gel.

B/ Cas où le rôle de la masse du verre est prédominant.

NICOLSKY et coll. (117,138), DOREMUS (173) et BUCK (129a) attribuent, en des termes différents, un rôle prépondérant à la masse du verre, dans le cas de certains verres.

Lorsque le comportement d'électrode est faiblement affecté par le changement de solvant, NICOLSKY et coll. pensent que l'énergie des liaisons des cations dans la masse du verre est le facteur déterminant des propriétés d'électrodes. Ils conçoivent une couche de même structure que la masse du verre, située au-delà du film hydraté, susceptible de s'équilibrer avec la solution étudiée, en dépit du film intermédiaire.

DOREMUS suppose, quant à lui, l'influence du film hydraté négligeable lorsque celui-ci est suffisamment mince pour qu'un équilibre s'établisse entre lui, la solution et l'interface couche-masse du verre, pendant le temps de la mesure. L'existence d'un tel équilibre implique en effet l'absence d'un potentiel de diffusion dans la couche superficielle (pas de gradient de concentration), et l'absence d'un potentiel d'interface solution-film (les potentiels électrochimiques étant égaux dans la solution et

dans le film). Le potentiel de membrane prend alors naissance dans et à la surface de la masse du verre, comme dans le cas d'un verre homogène non hydraté.

D'après BUCK, les films minces hydrolysés sont dépourvus des sites fixes nécessaires à l'échange ionique. Les cations diffusent donc à travers le film pour atteindre les sites dans la masse du verre ; l'équilibre s'établit entre la solution et l'interface masse du verre-film superficiel, à travers la couche superficielle.

Le film superficiel mince influence toutefois, par son épaisseur, la vitesse avec laquelle s'établit cet équilibre (129a).

En dehors de ces deux cas extrêmes de verres dont la couche superficielle est très, ou très peu, hydratée, certains verres subissent une hydratation moyenne. Leurs propriétés d'électrodes sont déterminées par les propriétés de la couche superficielle et celle du verre non hydraté (137,172). Le comportement n'est alors pas facile à interpréter, et varie avec le temps.

III/- POTENTIEL TRANSITOIRE DES ELECTRODES DE VERRE

Variation du potentiel de l'électrode de verre en fonction du temps.

Quand on change l'électrolyte d'une pile comportant une électrode de verre, la nouvelle f.e.m. ne s'établit pas instantanément. Cette caractéristique est toujours attribuée à l'électrode de verre ; elle fait intervenir un temps de réponse de l'électrode qui dépend non seulement de la constitution de l'électrode et des prétraitements thermiques ou chimiques, mais aussi de la nature de la solution. On a mis en cause la capacité tampon et la force ionique de cette dernière, dans le cas d'électrodes de verre réversibles par rapport à H^+ (175-177).

A/ Etude expérimentale.

On utilise généralement un pHmètre-potentiomètre, pour mesurer la f.e.m. en fonction du temps, après avoir transporté l'électrode de verre d'une solution dans une autre. La durée du transfert de l'électrode, et la vitesse de réponse de l'appareil ne permettent d'étudier la variation de la f.e.m. qu'à partir de deux ou trois minutes après le renouvellement de la solution au contact de l'électrode. Récemment, l'emploi d'appareils à réponse rapide, et une technique de changement de la solution par écoulement ont permis l'étude quasi-instantanée de la variation de la f.e.m. (178-181).

Les électrodes réversibles par rapport aux ions H^+ sont en général des électrodes "rapides". La courbe représentant $E=f(t)$, après un changement de solution, peut être séparée en deux parties. La variation de f.e.m. est très rapide pendant les premières millisecondes ou secondes ; elle est ensuite beaucoup plus lente au cours des minutes ou des heures suivantes, sans nécessairement atteindre une valeur constante.

B/ Détermination du potentiel d'électrode thermodynamique.

D'un point de vue pratique, toute la difficulté consiste à savoir à quel moment le potentiel de l'électrode de verre atteint sa valeur thermodynamique (déterminée par la composition de la solution) (182).

Certains considèrent que l'électrode de verre réversible par rapport à H^+ répond instantanément à l'activité des protons en solution ; la variation lente de la f.e.m. serait une dérive due à des réactions secondaires à la surface de l'électrode. Cette hypothèse de BECK et WYNNE-JONES (183) est à l'origine de la méthode proposée par COVINGTON et PRUE (88a) pour déterminer les différences $Ej-E_i$ entre les f.e.m. de la pile dont l'électrolyte est successivement la solution i et la solution j. Elle s'applique uniquement quand la dérivée de Ej et E_i est fonction linéaire du temps; les droites représentant $E=f(t)$ sont prolongées, et permettent

d'obtenir par extrapolation les valeurs de Ej et E_i rapportées au temps de remplacement de la solution. Ces valeurs sont donc relatives au même état d'avancement des réactions secondaires (dont la vitesse est supposée constante malgré le changement de i en j) ; la participation des réactions secondaires aux valeurs de Ej et E_i disparaît par différence.

Le plus souvent, cependant, les chercheurs supposent qu'une f.e.m. stationnaire s'établit, après une période transitoire de quelques minutes à quelques dizaines de minutes, voire une heure. Cette f.e.m., constante dans les limites de l'incertitude expérimentale ou de la précision désirée, est considérée comme la f.e.m. thermodynamique.

Les valeurs de $E_j - E_i$ obtenues à l'aide des deux méthodes sont identiques dans les cas favorables où la droite représentant $E=f(t)$ est horizontale.

2. Interprétation du potentiel transitoire.

Les équations $E=f(t)$ semi-empiriques ou théoriques, prévoient toutes que la f.e.m. atteindra une valeur d'équilibre $(dE/dt=0)$, ce qui n'est pas toujours observé en pratique. Nous indiquerons, après examen des équations, les explications qualitatives justifiant une variation de E.

Les premières interprétations ont utilisé la notion de circuit électrique équivalent de l'électrode de verre. Elles assimilent la courbe représentant $E=f(t)$, due à un changement de solution, à la courbe potentiel-temps obtenue en appliquant un courant d'intensité constante à un circuit composé d'une résistance et d'une capacité en parallèle (*,184,185), soit :

(*) Remarquons que la courbe expérimentale représentant $E=f(t)$, après un changement de solution, n'est pas confondue avec la courbe représentative de $E=f(t)$ due à l'application d'un courant d'intensité constante. Dans ce dernier cas, en effet, le processus de charge de la double couche intervient (186).

$$V = RI(1 - e^{-\frac{t}{RC}}) \qquad -119-$$

Les constantes de temps RC obtenues dans le cas d'électrodes de verre réversibles par rapport à H^+, sont de l'ordre de quelques dizaines de millisecondes.

La théorie du potentiel non stationnaire de CONTI et EISENMAN (151) prévoit que le potentiel de membrane, de même que ses composantes (potentiel de diffusion et d'interface), sont indépendantes du temps dès que l'équilibre d'échange ionique s'est établi ; par contre, les profils de concentration dans le verre changent avec le temps. En effet, en introduisant la variable t dans les équations -83- à -97-, les grandeurs $J_i(x)$, $c_i(x)$ et $\Psi(x)$ deviennent $J_i(x,t)$, $c_i(x,t)$ et $\Psi(x,t)$, mais les expressions des potentiels E_m, E_d et E_f en fonction des activités dans la solution extérieure sont inchangées. Cette théorie ne donne pas, en fait, de renseignement sur la variation de E au cours de l'établissement de l'état d'équilibre superficiel.

Les expressions théoriques obtenues par RECHNITZ et HAMEKA (187), JOHANSSON et NORBERG (180) et BUCK (129a) ont la même forme que l'équation -119- et peuvent être écrites :

$$E_t - E_{t=\infty} = cte.\ e^{-\frac{t}{\tau}} \qquad -120-$$

Par conséquent :

$$\text{Log}\ (E_t - E_{t=\infty}) = -\frac{t}{\tau} + cte$$

est une fonction linéaire du temps. La constante et le terme τ ont des significations physiques différentes suivant les auteurs.

Cas où la f.e.m. ne devient pas stationnaire.

La théorie d'EISENMAN suppose que les propriétés des sites sont caractéristiques d'une membrane. ISARD (182) pense qu'elles peuvent varier lors de l'immersion dans la solution étudiée, par exemple par hydratation de la couche où se produit l'échange ionique lors de la mesure ; cette hydratation irréversible

provoquerait des changements de la valeur de la constante d'équilibre ionique K'_{HM}, donc du potentiel de l'électrode de verre.

D'après DOREMUS (171), la pénétration des ions H^+ au-delà de la couche hydratée, quand elle est mince, entraînerait des changements de la concentration à la surface film-masse du verre et par conséquent la variation du potentiel de membrane.

La seule conclusion que l'on puisse tirer est d'ordre pratique. La couche superficielle n'a pas toujours un rôle prédominant dans le fonctionnement de l'électrode ; il est cependant indispensable qu'elle ait été formée au préalable, puis maintenue, pour ne pas augmenter la dérive éventuelle et gênante de l'électrode de verre dans une solution aqueuse.

IV/ - ETUDE DE LA FONCTION DE L'ELECTRODE DE VERRE

Soient Ej et E_i les f.e.m. d'un même type de piles, avec ou sans transport, comportant l'électrode de verre. Les expressions de Ej et E_i sont établies à l'aide de celles admises pour le potentiel de l'électrode de verre. La fonction de l'électrode sera étudiée en comparant les valeurs calculées et expérimentales de $E_j - E_i$. La comparaison nécessite la connaissance des activités des ions H^+ et M^+ dans les solutions i et j.

Détermination préalable des activités dans la solution étudiée.

Dans une solution contenant les cations H^+ et M^+, et un anion commun X^-, on peut déterminer les activités ioniques

moyennes $a_{\pm HX}$ et $a_{\pm MX}$ en utilisant des électrodes réversibles par rapport à H^+, M^+ et X^-.

Dans le cas de $M=Na^+$, K^+ et $X^-=Cl^-$, les valeurs des activités ioniques moyennes ont été mesurées par HARNED et coll. (188-192), à l'aide d'électrodes à hydrogène, à amalgamme de sodium ou de potassium, et argent-chlorure d'argent. Il a été montré que les coefficients d'activités ioniques moyens pouvaient être calculés à l'aide de la règle empirique de HARNED (cf. p 35) :

$$\log\gamma_{\pm HCl} = \log\gamma_{\pm HCl(0)} - \alpha_{HM} m_{MCl} \qquad -122-$$

$$\log\gamma_{\pm MCl} = \log\gamma_{\pm MCl(0)} - \alpha_{MH} m_{HCl} \qquad -123-$$

Les coefficients α_{HM} et α_{MH} ne dépendent que de la force ionique $\mu=m_{HCl}+m_{MCl}$ de la solution. Les $\log\gamma_{\pm(0)}$ représentent $\log\gamma_{\pm}$ dans une solution pure de force ionique μ. Un terme complémentaire $-\beta m^2$ est introduit si la somme $\alpha_{HM}+\alpha_{MH}$ n'est pas constante quand μ augmente (193). Les équations -122- et -123- conviennent, à 25°C, dans le cas de solutions HCl+NaCl jusqu'à μ=3m, et dans le cas de solutions HCl+KCl jusqu'à μ=1,5m.

Dans ces conditions, on peut calculer les produits des activités ioniques dans des solutions HCl+MCl :

$$\begin{aligned} a_{Cl} \cdot a_H &= m_{Cl} \cdot m_H \gamma^2_{\pm HCl} \\ &= (m_{HCl}+m_{MCl}) m_{HCl} \gamma^2_{\pm HCl} \qquad -124- \\ a_{Cl} \cdot a_M &= (m_{HCl}+m_{MCl}) m_{MCl} \gamma^2_{\pm MCl} \end{aligned}$$

Détermination de la fonction des électrodes de verres, à l'aide de piles sans diffusion.

A/ Expression de E_j-E_i.

L'expression de la f.e.m. d'une pile sans diffusion

électrode de verre réversible par rapport à H^+	H^+, M^+, Cl^- (solution i ou j)	AgCl-Ag

dépend donc de celle admise pour le potentiel de l'électrode de verre.

a) potentiel de l'électrode de verre

Nous avons retenu les équations -101- d'EISENMAN, et -107- de NICOLSKY. En considérant les constantes inconnues de ces équations comme des paramètres, on obtient :

$$E_v = E_v^o + \frac{RT}{F} \text{Log}\left[a_H^{1/n} + (Ka_M)^{1/n} \right]^n \qquad -125-$$

a_H et a_M sont les activités de H^+ et M^+ dans la solution étudiée ; K et n sont des constantes caractéristiques de la composition du verre et d'un couple de cation donné.

b) f.e.m. de la pile sans diffusion

L'électrode AgCl-Ag est anode. La f.e.m. s'écrit, en convention internationale :

$$E = E_v^o - E_{AgCl/Cl}^o + \frac{RT}{F} \text{Log}\left[(a_{Cl} \cdot a_H)^{1/n} + (Ka_{Cl} \cdot a_M)^{1/n} \right]^n \qquad -126-$$

c) Expression de la différence de f.e.m. Ej-Ei

En appliquant l'expression -126- à deux solutions i et j, on obtient par différence :

$$Ej - E_i = \frac{RT}{F} \text{Log} \frac{\left[(a_{Cl} \cdot a_H)^{1/n} + (Ka_{Cl} \cdot a_M)^{1/n} \right]_j^n}{\left[(a_{Cl} \cdot a_H)^{1/n} + (Ka_{Cl} \cdot a_M)^{1/n} \right]_i^n} \qquad -127-$$

ou encore, si i=1 correspond à une solution pure d'acide chlorhydrique (a_M=0) :

$$Ej - E_1 = \frac{RT}{F} \text{Log} \frac{\left[(a_{Cl} \cdot a_H)^{1/n} + (Ka_{Cl} \cdot a_M)^{1/n} \right]_j^n}{(a_{Cl} \cdot a_H)^{1/n}} \qquad -128-$$

La connaissance des valeurs de $Ej-Ei$, de $a_{Cl}\cdot a_H$ et de $a_{Cl}\cdot a_M$ permet de vérifier si l'équation -122-, admise pour le potentiel de l'électrode de verre, est valable dans le cas des électrodes et des solutions utilisées. Voyons le détail des calculs.

B/ Calculs à effectuer.

On cherche deux valeurs constantes de K et de n satisfaisant l'équation -127-. Si l'on pose :

$$Y_i^j = e^{(Ej-Ei)F/RT}$$

$$X_i^j = \frac{(a_{Cl}\cdot a_H)_j}{(a_{Cl}\cdot a_H)_i} \qquad X_i^i = 1 \qquad \text{-129-}$$

$$A_i^j = \frac{(a_{Cl}\cdot a_M)_j}{(a_{Cl}\cdot a_H)_i} \qquad A_i^i = \frac{(a_{Cl}\cdot a_M)_i}{(a_{Cl}\cdot a_H)_i}$$

$$K = K_i^j$$

L'équation -127- devient :

$$Y_i^j = \left[\frac{X_i^{j\,1/n} + (K_i^j\, A_i^j)^{1/n}}{1 + (K_i^j\, A_i^i)^{1/n}}\right]^n \qquad \text{-130-}$$

Nous distinguerons le cas où $n=1$ et celui où $n\neq 1$.

a) cas où n=1

L'équation précédente se met sous la forme :

$$K_i^j = \frac{Y_i^j - X_i^j}{A_i^j - A_i^i Y_i^j}\ , \qquad \text{-131-}$$

qui permet de calculer K_i^j. L'expression de K_1^j est obtenue de

même à partir de l'équation -125- :

$$K_1^j = \frac{Y_1^j - X_1^j}{A_1^j} \quad . \qquad \text{-132-}$$

La courbe représentant $Y_1^j - X_1^j = f(A_1^j)$ doit donc être une droite de pente K_1^j.

b) cas où n≠1

L'équation -130- s'écrit encore :

$$(K_i^j)^{1/n} = \frac{(Y_i^j)^{1/n} - (X_i^j)^{1/n}}{(A_i^j)^{1/n} - (A_i^i Y_i^j)^{1/n}} \qquad \text{-133-}$$

On peut procéder à la détermination des constantes K_i^j et n par tâtonnements, en cherchant la valeur de n qui conduit à la même valeur de K_i^j, pour tous les couples i-j. Cette méthode est relativement aisée quand la solution de référence i est une solution pure d'acide chlorhydrique (par exemple i=1). L'équation -130- devient en effet (A_1^1 étant nul) :

$$(K_1^j)^{1/n} = \frac{(Y_1^j)^{1/n} - (X_1^j)^{1/n}}{(A_1^j)^{1/n}} \qquad \text{-134-}$$

Elle est résolue en cherchant la valeur de n telle que $(Y^{1/n} - X^{1/n})^n = f(A)$ soit une fonction linéaire.

Partie expérimentale.

A/ Travail effectué.

a) étude des solutions mixtes HCl+MCl

Nous avons d'abord étudié la fonction des électrodes de verre dans des solutions mixtes HCl+NaCl, à l'aide de piles sans diffusion. La concentration en HCl est constante.

Cette concentration devait être suffisamment élevée pour que la règle de HARNED puisse être utilisée dans de bonnes conditions, et suffisamment faible (< 1m (194)) pour éviter les écarts à la fonction hydrogène dus à l'erreur acide. Nous avons choisi HCl 0.1m. La concentration en NaCl varie de 0 à 1,4m.

Nous avons effectué les enregistrements des f.e.m. obtenues en transférant une même électrode de verre d'une solution à l'autre. Une séquence est constituée d'enregistrements successifs dans un ordre donné. Dans la séquence A, les solutions sont étudiées dans l'ordre croissant puis décroissant de concentrations en NaCl ; les différences entre deux f.e.m. successives sont du type $E_{i+1} - E_i$. Dans les séquences B et C, la solution 1, choisie comme référence, alterne avec toutes les autres solutions (séquence B) ou une même solution (séquence C) ; les différences entre les f.e.m. sont du type $Ej-E_1$.

La solution HCl 0.1m + KCl 1,4m a également été employée.

Les conditions expérimentales et les références des électrodes utilisées sont rassemblées dans le tableau 21.

b) étude des solutions d'acide chlorhydrique

La concentration des solutions est comprise entre 0.001m et 1m.

Les solutions les plus concentrées, 0.5m et 1m, sont comparées à la solution 1 (HCl 0.1m), suivant la séquence C. La pile est sans diffusion.

TABLEAU 21 Conditions d'étude des solutions

HCl(0,1m) + NaCl(0-1,4m)
et HCl(0.1m) + KCl(1,4m)

S O L U T I O N S

n° référence	Composition	force ionique
1	HCl 0.1m	0.1m
2	HCl 0.1m + NaCl 0.2m	0.3m
3	HCl 0.1m + NaCl 0.4m	0.5m
4	HCl 0.1m + NaCl 0.9m	1.0m
5	HCl 0.1m + NaCl 1.4m	1.5m
6	HCl 0.1m + KCl 1.4m	1.5m

E N R E G I S T R E M E N T S

référence séquence	Ordre de la séquence	nbre. enregist.	Ej - Ei
A	1-2-3-4-5-4-3-2-1	9	$E_{i+1} - E_i$
B	1-2-1-3-1-4-1-5-1	9	Ej -E_1
	ou 1-5-1-4-1-3-1-2-1	9	
C	1-2-1-2-1-2-1	7	
	1-3-1-3-1-3-1	7	Ej - E_1
	1-4-1-4-1-4-1	7	
	1-5-1-5-1-5-1	7	
	1-6-1-6-1-6-1	7	

ELECTRODES AgCl-Ag
verre (TACUSSEL AB)

- après conditionnement dans l'eau ou dans HCl 0.1m
  en solutions 1 à 5 V_1-V_4
  en solutions 1 à 6 V_1-V_3 , V_{10}
- en solution 1, après conditionnement en sol. 1 : V_5
  " 2, " 2 : V_6
  " 3, " 3 : V_7
  " 4, " 4 : V_8
  5, " 5 : V_9

TABLEAU 22 Conditions d'étude des solutions

HCl (0.001 - 1m)

n° référence	SOLUTIONS Composition
1	HCl 0.100m
11	HCl 0.125m
12	HCl 0.250m
13	HCl 0.500m
14	HCl 1 m
20	HCl 0.010m
21	HCl 0.025m
22	HCl 0.050m
23	HCl 0.075m
30	HCl 0.001m
31	HCl 0.002m
32	HCl 0.004m
33	HCl 0.005m

ENREGISTREMENTS

référence séquence	Ordre de la séquence	nbre enregist.	$E_j - E_i$
C	1-14-1-14-1-14-1	7	$E_j - E_1$
	1-13-1-13-1-13-1	"	
D	20-21-20-22-20	5	$E_j - E_{20}$
	20-23-20-1-20	"	
	20-31-20-30-20	"	
	20-33-20-32-20	"	
F	1-32-1-33-1	5	$E_j - E_1$
	1-30-1-31-1	"	
	1-22-1-23-1	"	
	1-20-1-21-1	"	
	1-11-1-12-1	"	

ELECTRODES AgCl-Ag, calomel , $Pt-H_2$
verre, conditionnées dans l'eau ou HCl 0.1m

en solutions 1, 14: V_1 -V_4 , V_{10} (TACUSSEL AB)

en solutions 1, 13: V_{10}-V_{15}, " "
V_5, V_7, V_9
V_{20} (TACUSSEL TB/HS)

en solutions 1, 12: V_3, V_{12}-V_{15} (TACUSSEL AB)
V_{16}-V_{19} "
V_{20} (TACUSSEL TB/HS)

Les autres solutions ont été étudiées par rapport à HCl 0.01m (solution 20) ou HCl 0.1m (solution 1). Les piles sont avec et sans transport. Les séquences D et F comprennent 5 enregistrements ; elles alternent la solution de référence 20 ou 1, et deux des solutions à étudier (cf. tableau 22).

B/ Préparation des solutions.

a) solutions HCl+NaCl (ou KCl)

L'acide chlorhydrique est de qualité MERCK Suprapur. Les chlorure de sodium (MERCK P.A.) et de potassium (MERCK Suprapur) sont désséchés à 400°C pendant 48 heures. L'eau distillée, passée sur résines échangeuses d'ions, bouillie et refroidie sous bulle à bulle d'azote, a une conductivité de l'ordre de $1 M\Omega^{-1} cm^{-1}$.

La solution d'HCl (environ 0,1N) est dosée potentiométriquement à l'aide de borax, dont on suppose la masse moléculaire correspondant exactement à $B_4O_7Na_2$, 10 H_2O. La molarité, calculée à 20°C, est la moyenne de deux ou trois dosages ; l'incertitude sur la molarité, due à celles sur les volumes et les masses, est ± 0.0001. On calcule ensuite la molalité.

Les solutions mixtes de HCl+NaCl (ou KCl) sont préparées par pesée (balance METTLER B5H26). L'incertitude sur la molalité de NaCl (ou KCl) est ± 0.0001 pour toutes les solutions 2 à 6. Plusieurs échantillons de 100 ml d'une même solution sont préparés en même temps ; leurs molalités calculées diffèrent au plus de 0.00005. L'un d'eux est employé comme électrolyte de pile ; les autres servent de saturateurs d'azote et de solutions de rinçage.

b) solution d'acide chlorhydrique

Les solutions de concentrations comprises entre 0.01 et 1m ont été dosées à l'aide de tris(hydroxyméthyl)aminométhane (195). Celles de faibles concentrations sont préparées par dilution à partir de HCl 0.01N. L'incertitude relative sur la molarité est 1 ‰. On calcule ensuite la molalité.

C/ Appareillage.

La pile est un vase de verre pyrex de 150 ml, muni d'un bouchon de silicone à cinq orifices, trois destinés aux électrodes et deux à l'entrée et la sortie d'azote. Elle est purgée à l'aide d'azote, et remplie sous atmosphère d'azote.

Un préthermostat COLORA KKS 30, et un thermostat COLORA NB 4 à bain d'huile, maintiennent la température constante à 25 ± 0,02°C grâce à une cellule photoélectrique installée sur un thermomètre THERMOSCHNEIDER au 1/50°C. Les solutions de rinçage des électrodes sont conservées dans un thermostat PROLABO à bain d'eau (thermomètre de contact 1/10°C).

Un enregistreur potentiométrique TEXAS modèle F SO2W5D équipe un pHmètre-potentiomètre BECKMAN type 101901. Ces instruments et le thermostat COLORA NB 4 sont installés dans une cage de Faraday, ainsi qu'un pont de mesure TINSLEY 5590 B et un détecteur de ZERO KEITHLEY 147, destinés aux mesures de f.e.m. de piles de faible résistance.

Le pHmètre BECKMAN 101901 a été étalonné par rapport au potentiomètre TINSLEY 5590 B.

D/ Electrodes.

a) électrodes de verre

Les électrodes de verre sont de marque TACUSSEL, de type AB ou TB/HS. Les lettres AB ou TB indiquent le pH approximatif de la solution interne : AB acide et TB neutre. Quand la composition du verre est différente de celle du CORNING 015, deux nouvelles lettres sont ajoutées au numéro de code. Le verre HS (haute solidité) contient des oxydes de lanthane et d'uranium. L'élément interne des électrodes est AgCl-Ag préparé soit par méthode biélectrolytique, soit en trempant un manchon d'argent dans AgCl fondu. La solution acide interne peut être HCl 0.1m + KCl 0.1m ou une solution mixte de PO_4H_3, PO_4HK_2 et KCl.

Les électrodes sont "activées" quatre à six heures en solution HCl 0.1m, puis conservées dans l'eau pendant une semaine à quelques mois avant emploi. Un conditionnement de 18 heures dans HCl 0.1m précède parfois les mesures. Un traitement exceptionnel a été réservé aux électrodes V_5-V_9, qui ont été en contact, pendant quatre mois, uniquement avec une des cinq solutions 1 à 5 (cf. tableau 21).

b) électrodes AgCl-Ag

Elles sont préparées par méthode biélectrolytique, dans des conditions d'électrolyse voisines de celles de notre premier travail (cf. p 40). Nous avons obtenu les mêmes résultats en utilisant comme support un fil de platine de diamètre 1 mm et de longueur 10 mm, ou une spirale réalisée avec 20 mm de fil de platine, de diamètre 0,5 mm. Le revêtement de chlorure d'argent est dissous dans KCl saturé (44), et le dépôt d'argent dans de l'eau régale. Après rinçage dans l'eau, le platine subit une électrolyse anodique dans NO_3H (1 $mAcm^{-2}$, 1 h 30). Le dépôt cathodique d'argent demande 8 heures d'électrolyse à 2 $mAcm^{-2}$; la chloruration anodique (2 heures, 1 $mAcm^{-2}$) porte sur 1/8 de l'argent déposé (196). Les électrodes sont rincées à l'eau distillée pendant une semaine avant utilisation.

On mesure ensuite le potentiel d'écart des électrodes, c'est-à-dire la f.e.m. de la pile.

Ag-AgCl | HCl 0,1N | AgCl-Ag .

Les électrodes d'une même préparation qui présentent entre elles des écarts supérieurs à 50µV sont éliminées. Les autres sont conservées dans HCl 0.1m. Elles sont vérifiées chaque matin et soir par rapport à une électrode arbitrairement choisie comme référence, et conservée pour cet usage. Avant mesure du potentiel d'écart, on effectue un barbotage d'azote pendant une heure, bien que celui-ci ne semble pas indispensable (44). Les potentiels d'écart par rapport à l'électrode de référence varient de façon irrégulière, mais augmentent en moyenne, d'autant plus vite que les électrodes correspondantes fonctionnent en solution plus riche

en NaCl. Nous conservons les électrodes tant qu'elles n'ont pas plus de 70µV d'écart avec celles employées le même jour, et 200µV par rapport à la référence.

Nous avons essayé de corriger les valeurs de $E_j - E_i$ à l'aide des écarts fournis par les tests avant et après une journée de manipulation. La dispersion des valeurs corrigées est aussi grande que celle des valeurs non corrigées. Il n'est pas certain, par ailleurs, que l'écart mesuré en solution test HCl 0.1M reste inchangé quand les électrodes sont plongées dans des solutions différentes. Nous estimons les tests indispensables pour sélectionner les électrodes, mais inaptes à fournir une correction.

c) électrodes au calomel

Les électrodes au calomel à pont de KCl saturé sont de marque BECKMAN 39071. En solution KCl saturé, elles présentent un potentiel d'écart non négligeable, et variable, d'environ 0.2 à 1mv. Elles sont conservées dans un récipient bouché contenant KCl saturé placé dans le thermostat.

E/ Processus expérimental.

a) pile sans diffusion

Les électrodes AgCl-Ag, maintenues à 25°C et vérifiées, sont rincées avec les solutions de même composition que celles des piles avant d'y être introduites. A l'issue des 9 à 14 heures de mesures, elles sont rincées avec HCl 0.1m et replongées dans la solution test.

Chaque pile est précédée de deux barboteurs à azote. Le barbotage a lieu avant tout enregistrement de f.e.m.

L'électrode de verre, maintenue à 25°C, est également rincée avant d'être introduite dans la première pile. On marque un repère sur le papier de l'enregistreur. L'enregistrement est effectué après deux à quatre minutes, intervalle de temps nécessaire pour régler le pHmètre à la valeur E_o de la f.e.m. de la pile à

cet instant. La courbe tracée indique l'écart entre E_t au temps t et E_o initial. La valeur de la f.e.m., mesurée à la fin de l'enregistrement, sera comparée, pour contrôle, à celle calculée à l'aide de la courbe d'enregistrement. L'électrode de verre est sortie de la première pile, rincée avec la solution de mêmes composition et température que celle de la deuxième pile, dans laquelle elle est plongée pour un deuxième enregistrement. Deux repères signalent le temps de sortie et de plongée. Le temps correspondant au renouvellement de la solution autour de l'électrode est arbitrairement placé à mi-chemin entre ces deux repères.

Le nombre d'enregistrements réalisés avec une même électrode, et l'ordre d'étude des solutions dépendent de la séquence choisie.

Les solutions des piles ont été renouvelées chaque semaine lors de l'étude de HCl+NaCl, et tous les jours dans le cas de HCl.

b) pile avec diffusion

Les conditions expérimentales précédentes ne sont pas applicables, car les potentiels d'écart des électrodes sont élevés, et l'électrolyte du pont s'écoule dans la solution étudiée.

Par conséquent, la même électrode au calomel est utilisée successivement dans les différentes piles, et la solution d'électrolyte de chaque pile est renouvelée après un enregistrement.

V/ - RESULTATS ET DISCUSSION

Les résultats de l'étude des solutions mixtes HCl+MCl et des solutions pures d'acide chlorhydrique seront présentés et discutés séparément, avant la discussion d'ensemble.

. Etude des solutions mixtes HCl+MCl.

Au cours de ce premier travail, nous avons étudié :

- la validité des expressions admises pour le potentiel d'électrode,
- le rôle du conditionnement des électrodes,
- l'influence de l'ordre d'étude des solutions.

A/ Résultats.

a) conditionnement en solution HCl+NaCl

Le potentiel des cinq électrodes V_5 à V_9 (préalablement hydratées pendant deux semaines), maintenues chacune dans une des solutions 1 à 5, n'a pas atteint de valeur d'équilibre en cinq semaines. On rapporte sur la figure 6 les courbes représentant la fonction E=f(t) ; la pile contient le même électrolyte que celui dans lequel est conservée l'électrode.

On constate que le potentiel de l'électrode V_5, conservée dans la solution 1 (HCl 0.1m), a augmenté de 2mv en cinq semaines, à vitesse constante. Les autres potentiels ont diminué, rapidement au début, puis à vitesse quasi constante. La chute de potentiel est d'autant plus importante que la concentration en

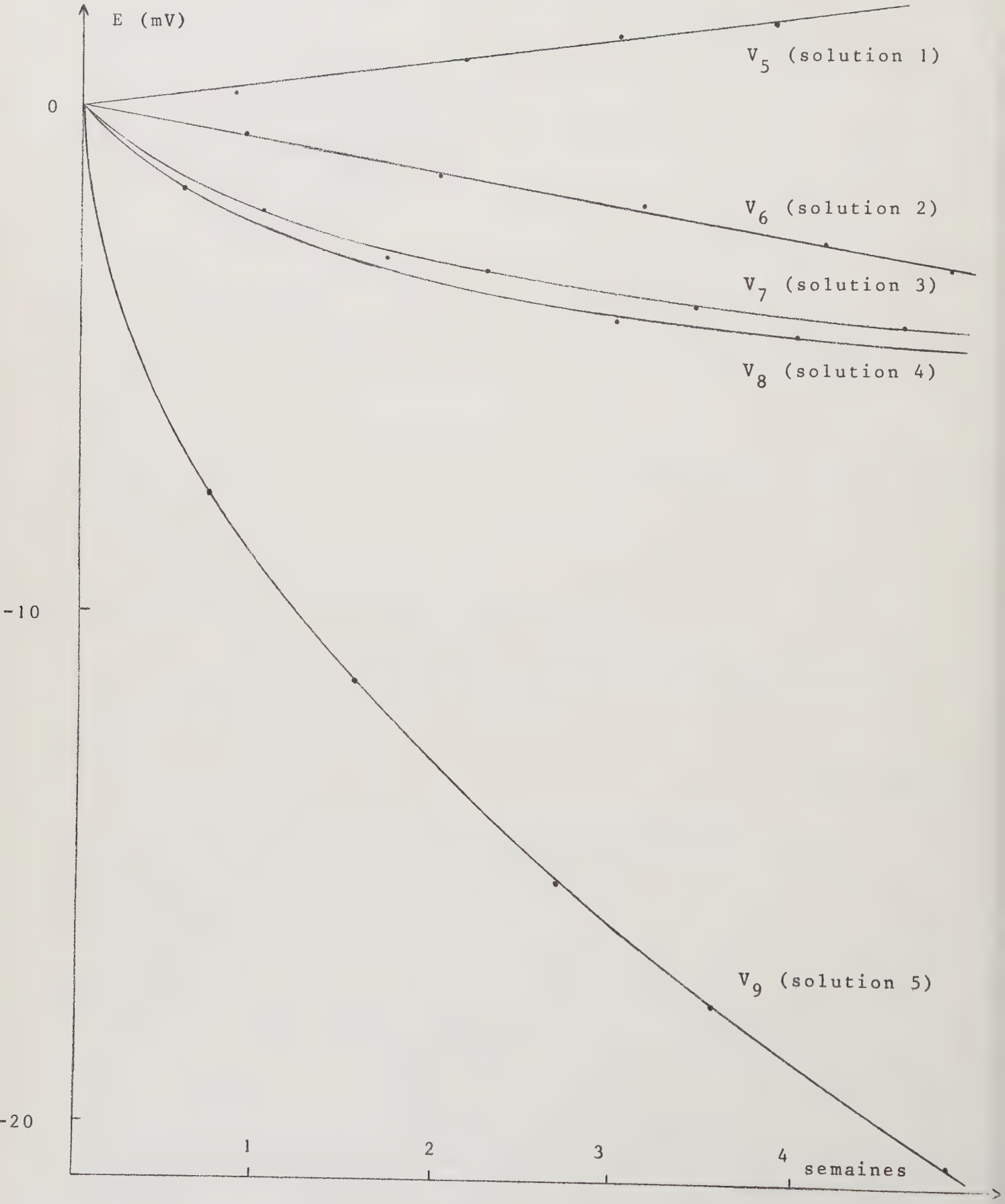


FIGURE 6 - Courbe E = f(t)

PILE - Electrode de verre |HCl(0.1m) + NaCl(m)| AgCl-Ag

NaCl est plus élevée (et le pH faible) ; elle est de 20mv après cinq semaines dans le cas de l'électrode V_9, dans la solution 5.

Ce conditionnement a été prolongé d'environ 10 semaines. Les électrodes ont été ensuite conservées dans l'eau et étudiées dans les mêmes conditions que les autres. Leur comportement s'avère différent. Nous donnons celui de l'électrode V_9 qui fut en contact avec la solution 5 (tableau 23). La valeur théorique de $Ej-E_1$ est celle obtenue avec une électrode à hydrogène.

TABLEAU 23 — Comportement de l'électrode V_9 après 4 mois de conditionnement dans la solution 5 (HCl 0.1m + NaCl 1.4m)

date d'étude	E_1 (mv) (en sol. HCl 0.1m)	solution j m_{HCl}	solution j m_{NaCl}	Ej - E_1 (mv) valeur exp.	Ej - E_1 (mv) valeur hydro.	Ej - E_1 (mv) écart
15/05/70 (sitôt après conditionnement)	- 12,3	0,1	0,2	24,5	24,6	- 0,1
19/05/70	+ 11,2	0,1	0,2	24,6	24,6	0
		0,1	0,4	36,7	37,1	- 0,4
		0,1	0,9	55,3	56,8	- 1,5
		0,1	1,4	67,8	72,0	- 4,2
17/07/70	- 32,0	0,1	1,4 (mKCl)	66,6	66,3	+ 0,3
28/01/71	- 33,9	0,5		55,1	80,5	-25,4
25/09/71	- 21,9	0,025		43,1	67,0	-23,9

Nous remarquons que la valeur de E dans la solution 1 (HCl 0.1m) change considérablement au cours des mois. De plus l'écart à la fonction hydrogène, à peine supérieur à celui des autres électrodes V_1 à V_4 en solutions HCl+NaCl (cf. tableau 24), devient tel que l'électrode ne présente plus que 65 % de la fonction hydrogène, en solutions d'acide chlorhydrique 0.5 et 0.025m. L'électrode

TABLEAU 24 Valeurs expérimentales et théoriques

de $E_{i+1} - E_i$ en mv

séquence A - durée d'étude : 8 jours

$$(E_{i+1} - E_i)_{hydrogène} = \frac{RT}{F} \text{Log} \frac{(a_H \cdot a_{Cl})_{i+1}}{(a_H \cdot a_{Cl})_i}$$

solutions i

1 HCl 0.1m
2 HCl 0.1m + NaCl 0.2m
3 HCl 0.1m + NaCl 0.4m
4 HCl 0.1m + NaCl 0.9m
5 HCl 0.1m + NaCl 1.4m

ELECTRODE		$(E_{i+1} - E_i)_{expérimental}$			
		E_2-E_1	E_3-E_2	E_4-E_3	E_5-E_4
V_1	moyenne	24,63	12,31	19,27	13,07
	écart moyen	± 0,20	± 0,21	± 0,07	± 0,13
	nbre mesures	7	7	7	7
V_3	moyenne	25,08	12,44	19,63	13,51
	écart moyen	± 0,11	± 0,10	± 0,20	± 0,19
	nbre mesures	5	4	4	5
V_9	moyenne	24,60	12,06	18,66	12,78
	écart moyen				
	nbre mesures	2	2	2	2
$(E_{i+1}-E_i)_{hydrog.}$		24,64	12,43	19,74	15,18

ELECTRODE	$(E_{i+1}-E_i)_{exp.} - (E_{i+1}-E_i)_{hydrogène}$			
V_1	- 0,01	- 0,12	- 0,47	- 2,11
V_3	+ 0,48	+ 0,01	- 0,11	- 1,67
V_9	- 0,04	- 0,37	- 1,08	- 2,40

V_9 est un cas extrême. L'électrode V_7 conditionnée en solution 3 (HCl 0.1m + NaCl 0.4m) possède encore 90 % de la fonction hydrogène. Les courbes d'enregistrement, qui conduisent à ces valeurs de $Ej-E_i$, bien plus faibles que la valeur théorique, ne présentent par ailleurs aucune anomalie.

b) conditionnement en solution HCl 0.1m et dans l'eau

Dans le cas des électrodes V_1 à V_4, préalablement hydratées pendant quatre mois, les conditionnements dans l'eau et dans HCl 0.1m ont été alternés. Toutes les séquences commencent par un enregistrement de la solution 1 (HCl 0.1m) ; nous avons remarqué que la valeur de E_1 est toujours légèrement plus faible (0.5 à 1.0mv) lorsque l'électrode vient de la solution HCl 0.1m que lorsqu'elle est restée dans l'eau. Cependant les valeurs de $Ej-E_1$ sont les mêmes dans les deux cas et nous ne les présenterons pas séparément par la suite.

c) valeurs de $Ej-E_i$

Dans le cas des solutions HCl+NaCl, les valeurs expérimentales et théoriques de $E_{i+1}-E_i$ et $Ej-E_i$ sont rassemblées respectivement dans les tableaux 24 et 25. Nous donnons également l'écart entre ces valeurs expérimentales et théoriques. Chaque électrode de verre étudiée est considérée séparément. Les résultats concernant la solution HCl 0.1m + KCl 1.4m sont mentionnés dans le tableau 26.

d) calculs de K_i^j et de n

. cas où $n=1$

Les valeurs de K_i^{i+1} et K_1^j, calculées à l'aide des équations -131- et -132-, sont rapportées dans les tableaux 27 et 28, et celles de K_1^6 dans le tableau 29.

On constate que K_i^{i+1} et K_1^j ne sont pas constants. Ils dépendent du couple de solutions i et j, et de l'électrode

TABLEAU 25 Valeurs expérimentales et théoriques

de $E_j - E_1$ en mv

séquences B et C durée d'étude 5 semaines

$$(E_j - E_1)_{\text{hydrogène}} = \frac{RT}{F} \text{Log} \frac{(a_H \cdot a_{Cl})_j}{(a_H \cdot a_{Cl})_1}$$

solutions j

1 HCl 0.1m
2 HCl 0.1m + NaCl 0.2m
3 HCl 0.1m + NaCl 0.4m
4 HCl 0.1m + NaCl 0.9m
5 HCl 0.1m + NaCl 1.4m

ELECTRODE		$(E_j - E_1)$ expérimental			
		$E_2 - E_1$	$E_3 - E_1$	$E_4 - E_1$	$E_5 - E_1$
V_1	moyenne	24,51	36,46	55,62	68,65
	écart moyen	± 0,31	± 0,20	± 0,23	± 0,33
	nbre mesures	35	10	27	25
V_2	moyenne	24,63	36,78	56,06	69,55
	écart moyen	± 0,31	± 0,50	± 0,20	± 0,28
	nbre mesures	29	22	35	27
V_3	moyenne	24,88	37,11	56,65	70,16
	écart moyen	± 0,25	± 0,17	± 0,27	± 0,20
	nbre mesures	26	11	26	19
V_4	moyenne	24,55		55,59	68,17
	écart moyen	± 0,16		± 0,26	± 0,25
	nbre mesures	22		12	18
$(E_j - E_1)$ hydrogène		24,62	37,00	56,82	71,96

ELECTRODE	$(E_j - E_1)_{\text{expérimental}} - (E_j - E_1)_{\text{hydrogène}}$			
V_1	- 0,11	- 0,54	- 1,20	- 3,31
V_2	+ 0,01	- 0,22	- 0,76	- 2,41
V_3	+ 0,26	+ 0,11	- 0,17	- 1,80
V_4	- 0,07		- 0,23	- 3,79

TABLEAU 26 Valeurs expérimentale et théorique

de E_6-E_1 en mv

séquence C durée 8 jours

solution 1 HCl 0.1m
6 HCl 0.1m + KCl 1.4m

$(E_6-E_1)_{hydrogène} = 66,30mv$

ELECTRODE		$(E_6-E_1)_{exp.}$	$(E_6-E_1)_{exp.} - (E_6-E_1)_{hydr.}$
V	moyenne écart moyen nbre mesures	64,70 ± 0,15 12	- 1,60
V_2	moyenne écart moyen nbre mesures	65,12 ± 0,29 24	- 1,18
V_3	moyenne écart moyen nbre mesures	66,29 ± 0,1 24	- 0,01
V_{10} neuve	moyenne écart moyen nbre mesures	65,71 ± 0,18 22	- 0,59
V_{11} neuve	moyenne écart moyen nbre mesures	66,34 ± 0,08 6	+ 0,04
hors numéros neuve	moyenne écart moyen nbre mesures	65,85 ± 0,12 8	- 0,45
B_1 neuve	moyenne écart moyen nbre mesures	66,53 ± 0,18 12	+ 0,23
V_9 condition-née sol. 5	moyenne écart moyen nbre mesures	66,63 ± 0,18 7	+ 0,33

TABLEAU 27 — Valeurs moyennes de K_i^{i+1}, calculées à l'aide de l'équation -131- à partir des valeurs de E_i^{i+1} du tableau 24

solution 1 HCl 0.1m
2 HCl 0.1m + NaCl 0.2m
3 HCl 0.1m + NaCl 0.4m
4 HCl 0.1m + NaCl 0.9m
5 HCl 0.1m + NaCl 1,4m

$\Delta K_{i\ p}^{i+1}$ incertitude calculée partielle, due à $\Delta(E_{i+1}-E_i) = \pm 0.20$mv

$\Delta K_{i\ t}^{i+1}$ incertitude calculée totale, due à $\Delta(E_{i+1}-E_i)$ et l'incertitude sur les molalités

ELECTRODE	K_2^3	K_3^4	K_4^5
V_1	-0.00[illegible]±0.0025	-0.0056±0.0010	-0.0308±0.0014
V_2	-0.0018±0.0024	-0.0051±0.0004	-0.0246±0.0006
V_3	-0.0005±0.0020	-0.0034±0.0032	-0.0272±0.0028
$\Delta K_{i\ p}^{i+1}$	± 0.0045	± 0.0020	± 0.0022
$\Delta K_{i\ t}^{i+1}$	± 0.0065	± 0.0032	± 0.0035

TABLEAU 29 — Valeurs moyennes de K_1^6 calculées à l'aide de l'équation -132-

Solution 6 HCl 0.1m + KCl 1.4m

$\Delta K_{1\ p}^{6} = 0.0007$; $\Delta K_{1\ t}^{6} = 0.0011$

ELECTRODE	K_1^6	ELECTRODE	K_1^6
V_1	-0.0073±0.0007	V_{11} neuve	+0.0002±0.0004
V_2	-0.0053±0.0014	H.N. neuve	-0.0027±0.0006
V_3	-0.0000±0.0007	B_1 neuve	+0.0010±0.0008
V_{10} neuve	-0.0027±0.0008	V_9 (sol.5)	+0.0016±0.0008

TABLEAU 28 — Valeurs moyennes de K_l^j, calculées à l'aide de l'équation -132-, à partir des valeurs de Ej-Ej du tableau 25

solution 1 HCl 0.1m
2 HCl 0.1m + NaCl 0.2m
3 HCl 0.1m + NaCl 0.4m
4 HCl 0.1m + NaCl 0.9m
5 HCl 0.1m + NaCl 1.4m

$\Delta K_{l\ p}^{j}$: incertitude calculée partielle, due à l'incertitude sur $Ej-E_l$ (± 0.20mv)

$\Delta K_{l\ t}^{j}$: incertitude calculée totale, due à $\Delta(Ej-E_l)$ et à l'incertitude sur les molalités

ELECTRODE	K_l^2	K_l^3	K_l^4	K_l^5
V_1	- 0.0020 ± 0.0050	- 0.0058 ± 0.0028	- 0.0066 ± 0.0012	- 0.0136 ± 0.0012
V_2	+ 0.0001 ± 0.0021	- 0.0035 ± 0.0037	- 0.0043 ± 0.0010	- 0.0104 ± 0.0019
V_3	+ 0.0048 ± 0.0038	- 0.0014 ± 0.0025	- 0.0010 ± 0.0016	- 0.0076 ± 0.0010
V_4	- 0.0012 ± 0.0034		- 0.0069 ± 0.0014	- 0.0154 ± 0.0010
$\Delta K_{l\ p}^{j}$	± 0.0040	± 0.0020	± 0.0010	± 0.0008
$\Delta K_{l\ t}^{j}$	± 0.0060	± 0.0032	± 0.0018	± 0.0012

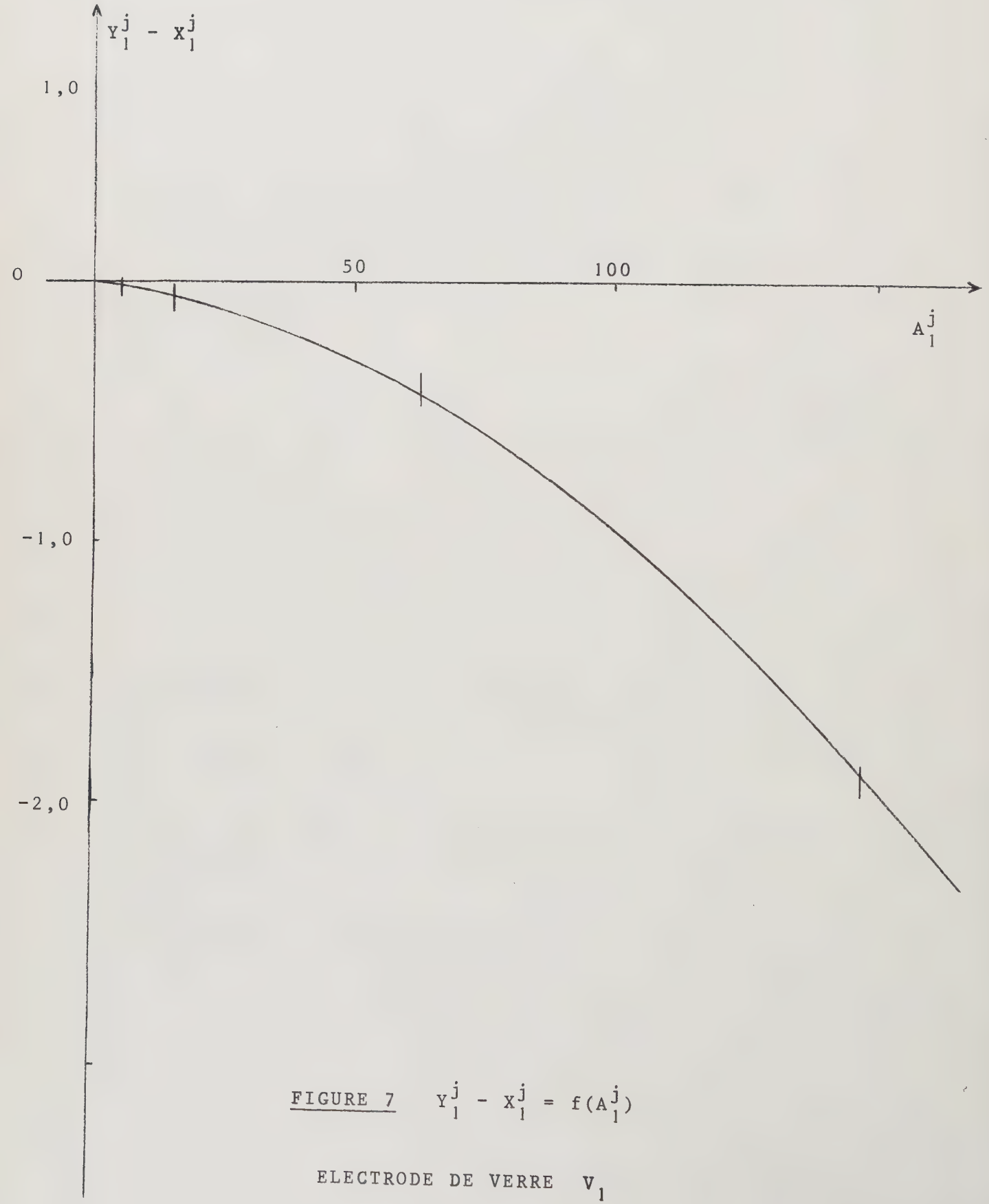


FIGURE 7 $Y_1^j - X_1^j = f(A_1^j)$

ELECTRODE DE VERRE V_1

utilisée. Effectivement, la courbe représentant $Y_1^j - X_1^j = f(A_1^j)$ (cf. équation -132-), tracée sur la figure 7 dans le cas de V_1, n'est pas une droite, et les courbes correspondant aux autres électrodes, que nous n'avons pas rapportées pour ne pas alourdir la figure, ne sont pas confondues avec la première. Il n'est pas possible de représenter graphiquement la fonction $Y_i^{i+1} - X_i^{i+1} = f(A_i^{i+1} - A_i^i Y_i^{i+1})$. La solution de référence i n'est pas toujours la même, or seules les grandeurs Y_i^j, X_i^j et A_i^j rapportées à la même référence, peuvent être comparées. En utilisant les relations suivantes :

$$Y_i^{i+1} = \frac{Y_1^{i+1}}{Y_1^i} \qquad X_i^{i+1} = \frac{X_1^{i+1}}{X_1^i}$$

$$A_i^{i+1} = \frac{A_1^{i+1}}{X_1^i} \qquad A_i^i = \frac{A_1^i}{X_1^i} \quad ,$$

l'équation -131- peut se mettre sous la forme (les indices 1 étant supprimés) :

$$Y^{i+1}X^i - X^{i+1}Y^i = K_i^{i+1}(A^{i+1}Y^i - A^iY^{i+1}) \; . \qquad -135-$$

La grandeur expérimentale Y_i^{i+1} représente le rapport Y_1^{i+1}/Y_1^i. Pour calculer Y_1^{i+1} et Y_1^i, il a fallu disposer des valeurs de Y_1^i, obtenues indépendamment à l'aide des mesures de $Ej-E_1$. La courbe représentant $Y^{i+1}X^i - X^{i+1}Y^i = f(A^{i+1}Y^i - A^iY^{i+1})$, relative à l'électrode V_1, est tracée sur la figure 8. Nous y avons également reporté la courbe représentative de $Y^j - X^j = f(A^j)$ (cf. figure 7).

Nous avons cherché à analyser empiriquement l'augmentation de la valeur absolue de K_1^j avec la molalité m_{NaCl} de NaCl. Les variables possibles sont m_{NaCl} ou des fonctions complexes de m_{NaCl}, comme a_{Na} ou $a_{Na} \cdot a_{Cl}$. Seule la valeur de $a_{Na} \cdot a_{Cl}$ est calculable à partir de l'expérience. La détermination de a_{Na} à partir de $a_{Na} \cdot a_{Cl}$ est fondée sur l'hypothèse extrathermodynamique

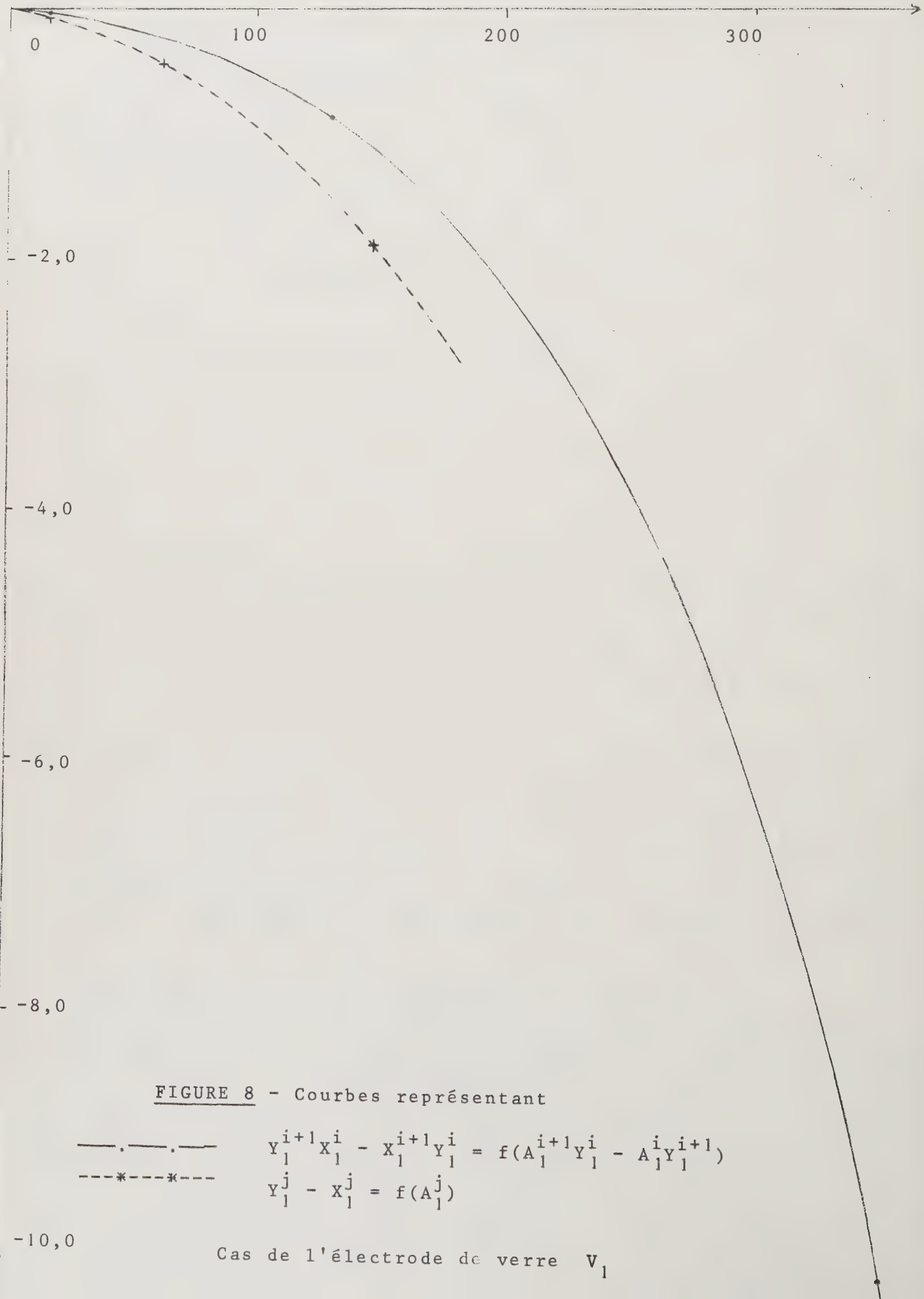


FIGURE 8 - Courbes représentant

——.——.—— $Y_1^{i+1}X_1^i - X_1^{i+1}Y_1^i = f(A_1^{i+1}Y_1^i - A_1^iY_1^{i+1})$

---*---*--- $Y_1^j - X_1^j = f(A_1^j)$

Cas de l'électrode de verre V_1

$\gamma_{Na}=\gamma_{Cl}=\gamma_{\pm NaCl}$, qui permet d'écrire, à partir de la définition des coefficients d'activité ioniques moyens :

$$\gamma^2_{\pm NaCl} = \frac{a_{Cl}\cdot a_{Na}}{m_{Cl}\cdot m_{Na}} = \frac{a_{Cl}\cdot a_{Na}}{m_{NaCl}(m_{HCl}+m_{NaCl})} \quad ,$$

puis :

$$a^2_{Na} = m^2_{Na}\gamma^2_{Na}$$

$$= \frac{m_{NaCl}}{m_{HCl} + m_{NaCl}} (a_{Cl}\cdot a_{Na}) \quad . \qquad -136-$$

Cette équation montre qu'il n'y a pas de relation linéaire entre $(a_{Na})^2_j$ et $(a_{Cl}\cdot a_{Na})_j$, car $(m_{NaCl}/m_{HCl}+m_{NaCl})_j$ varie avec j. Il y a par contre un rapport simple entre $A^j_1=(a_{Cl}\cdot a_{Na})_j/(a_{Cl}\cdot a_H)_1$ et $(a_{Cl}\cdot a_{Na})_j$, le dénominateur de A^j_1 étant constant.

Nous avons étudié les courbes représentant la variation de K^j_1 successivement avec $(m_{NaCl})_j$, A^j_1 et $(a^2_{Na})_j$. La première courbe représentative est curviligne, mais les fonctions $K^j_1=f(A^j_1)$ et $K^j_1=f\{(a^2_{Na})_j\}$ peuvent être considérées comme linéaires, aux incertitudes expérimentales près (cf. figure 9). Ces résultats apparemment contradictoires sont dus au fait que le rapport :

$$\frac{(a^2_{Na})_j}{A^j_1} = (a_H\cdot a_{Cl})_1 \cdot \left[\frac{m_{NaCl}}{m_{HCl}+m_{NaCl}}\right]_j$$

prend successivement les valeurs 0.0042, 0.0050, 0.0057 et 0.0059, quand j augmente de 2 à 5. Ces valeurs sont suffisamment voisines pour que K^j_1 puisse être indifféremment écrit, L,M,N et P étant constants :

$$K^j_1 = L\ A^j_1 + M \qquad -137-$$

ou

$$K^j_1 = N(a^2_{Na})_j + P \qquad -138-$$

Les valeurs trouvées pour L,M,N et P figurent dans le tableau 30.

TABLEAU 30 Valeurs des coefficients de

$$K_1^j = L\,A_1^j + M \quad \text{et}$$

$$K_1^j = N(a^2_{Na})_j + P$$

ELECTRODE	$L.10^4$	$M.10^4$	$N.10^4$	$P.10^4$
V_1	-0,67	-30	-121	-32
V_2	-0,63	- 9	-105	- 4
V_3	-0,80	+44	-113	+34
V_4	-1,00	- 4		

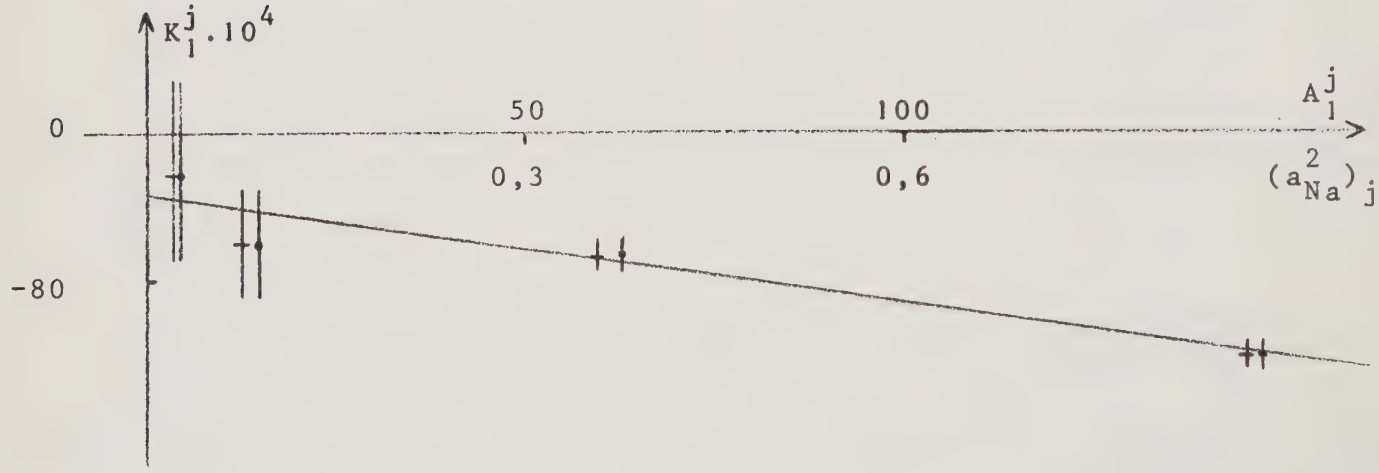


FIGURE 9 Courbes représentatives de

——.——.—— $K_1^j = f(A_1^j)$

——+——+—— $K_1^j = f\{(a^2_{Na})_j\}$

Cas de l'électrode de verre V_1

L'analyse de la variation de K_i^{i+1} n'a pu être menée à bien, même en s'inspirant du résultat acquis pour K_1^j. La relation entre K_i^{i+1} et K_1^j est en effet très complexe :

$$K_i^{i+1} = \frac{K^{i+1}A^{i+1}X^i - K^iA^iX^{i+1}}{A^{i+1}X^i - A^iX^{i+1} + A^{i+1}A^i(K^i - K^{i+1})} .$$

Dans l'équation ci-dessus, les indices 1 ont été supprimés.

. Cas où $n \neq 1$

Nous avons traité uniquement les résultats relatifs à $Ej-E_1$, en cherchant la valeur de n pour laquelle la fonction $(Y^{1/n} - X^{1/n})^n = f(A)$ est linéaire (les indices 1 et exposants j étant supprimés).

Les quantités Y, X, A et n sont positives. Par conséquent $Y^{1/n} - X^{1/n}$ a toujours le signe de Y-X, et celui de $(Y^{1/n} - X^{1/n})^n$ dépend de la valeur de n :

- si $n > 1$ est impair $(Y^{1/n} - X^{1/n})^n$ a le signe de Y-X
- si $n > 1$ est pair $(Y^{1/n} - X^{1/n})^n$ est positif
- si $0 < n < 1$ $(Y^{1/n} - X^{1/n})^n$ n'est pas défini si Y-X est négatif

Les calculs de $(X^{1/n} - Y^{1/n})^n$ ont été effectués dans le cas des électrodes V_1, V_2 et V_4 et les valeurs correspondantes de Y-X sont toujours négatives. Une première tentative montre que n est compris entre 0.3 et 0.4. Nous avons essayé successivement n=0.300, 0.325, 0.350, 0.375 et 0.400. Les courbes correspondantes représentant $(X^{1/n} - Y^{1/n})^n = f(A)$ ont été tracées sur la figure 10, dans le cas de l'électrode V_1. On sélectionne la ou les valeurs de n qui permettent de tracer une droite n'excluant aucun point expérimental, et on calcule la pente U de cette droite. Le tableau 31 rassemble les résultats obtenus.

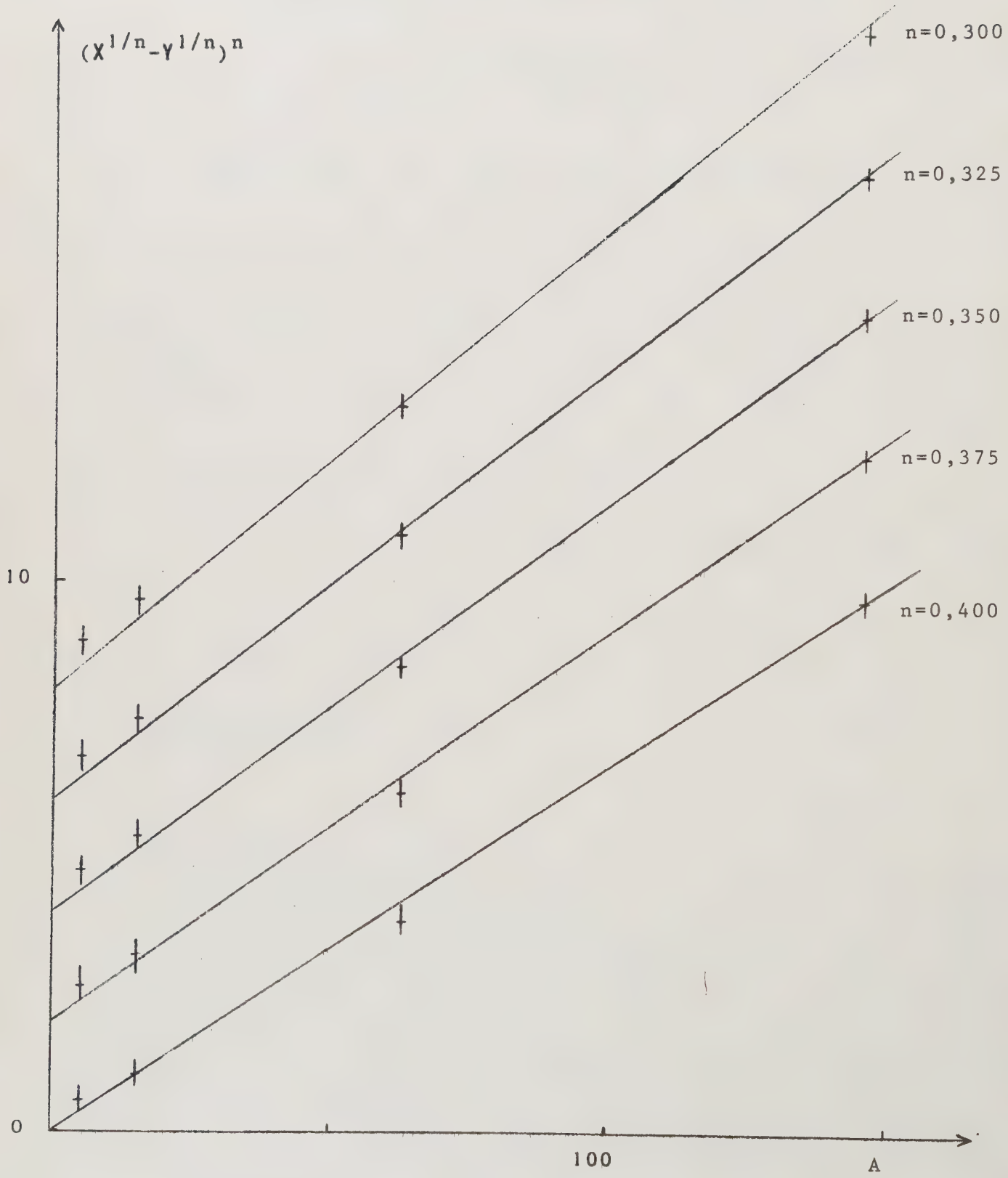


FIGURE 10 Courbe représentant $X^{1/n} - Y^{1/n} = f(A)$

Cas de l'électrode de verre V_1

TABLEAU 31 Valeurs de n et de U

U est la pente de $(X^{1/n} - Y^{1/n})^n = f(A)$

ELECTRODE	n	U
V_1	0.375	0.069
V_2	0.325	0.069
V_4	0.400	0.069

La relation entre U et K est :

$$K^{1/n} = - U^{1/n} \quad .$$ -139-

B/ Discussion.

Il est indispensable de connaître la précision avec laquelle les valeurs de $Ej-E_i$ sont obtenues, ainsi que la reproductibilité des mesures, pour discuter le rôle du conditionnement des électrodes, celui de l'ordre d'étude des solutions et l'interprétation des écarts à la fonction hydrogène.

a) précision et reproductibilité des mesures de $Ej-E_i$

Les courbes d'enregistrement observées présentent une partie curviligne suivie d'une partie à peu près rectiligne. La courbure peut être très marquée ou très faible ; la linéarité est obtenue après des temps variables, de dix à vingt-cinq minutes. La durée des enregistrements a été fixée à quarante-cinq minutes. Nous rapportons à la fin de ce mémoire des reproductions de ces courbes (appendice 5), et sur la figure 11, un schéma comportant, en légende, le calcul de $Ej-E_i$.

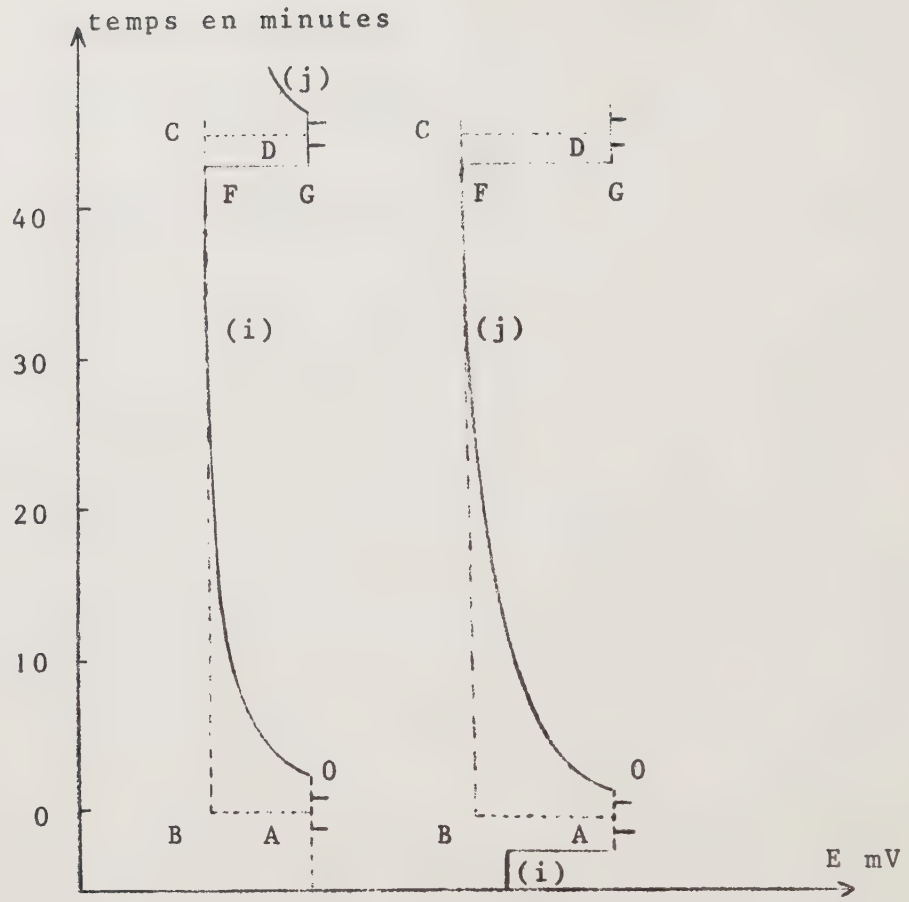


FIGURE 11 : Schéma de deux courbes d'enregistrement successives i et j

Calcul de $Ej-Ei$ (méthode par extrapolation)

La position de repos de la plume de l'enregistreur est la verticale AO, puis GD. La valeur de la f.e.m. au début de l'enregistrement (point d'abscisse O) est E_o. La valeur finale E_f au point **F** est mesurée à l'aide du pHmètre, et calculée à partir de E_o et de la longueur du segment **FG**. Quand les valeurs mesurée et calculée de E_f diffèrent, on corrige E_o de la moitié de l'écart observé.

La partie linéaire de la courbe est alors prolongée. Elle coupe en B et C les horizontales **AB** et **DC**, tracées entre les repères des temps de plongée et de sortie de l'électrode. La différence $Ej-Ei$ qui figure dans les tableaux 24-26, est égale à $Ej_{(B)} - Ei_{(C)}$.

L'incertitude sur $Ej-E_i = Ej_{(B)}-Ei_{(C)}$ dépend de la précision avec laquelle on connaît E_{oj} et E_{oi}, et les distances AB et CD.

Incertitude sur E_o

La valeur de E_o est lue sur le pHmètre à ± 0.025mv près. Cependant, le contrôle effectué en fin d'enregistrement révèle des écarts jusqu'à 0.1mv entre la valeur de E_f mesurée à l'aide du pHmètre, et celle calculée à partir de E_o et de la longueur du segment FG. Les valeurs de E_o, corrigées de la moitié de l'écart observé, sont estimées connues à ± 0.05mV, le contrôle effectué tenant compte de l'incertitude de lecture.

Incertitude sur les distances AB et DC

La position des points B et C dépend du tracé de la droite prolongeant la partie rectiligne de la courbe d'enregistrement. L'épaisseur de cette courbe due au bruit, et une légère sinuosité, font que la position des points B et C est connue, dans les cas favorables, à ± 1mm (qui correspond à ± 0.01mv). Cette incertitude croît en fonction des irrégularités de la courbe d'enregistrement. A l'aide d'enregistrements de durée supérieure à 45 minutes, nous avons estimé l'incertitude graphique à ± 5mm (soit ± 0.05mv).

Incertitude $\Delta(Ej-E_i)$

Les valeurs de $Ej_{(B)}$ et $E_{i(C)}$ sont donc connues à ± 0.10mv. Ces erreurs ne se compensent pas par différence puisque $Ej_{(B)}$ et $Ei_{(C)}$ appartiennent à deux enregistrements différents. Ainsi $\Delta(Ej-E_i)$ est ± 0.20mv.

Reproductibilité des valeurs de $Ej-E_i$

Il y a lieu de distinguer la reproductibilité à court terme de celle à long terme. Une valeur de $Ej-E_i$ donnée, est déterminée plusieurs fois au cours d'une même journée, avec la même électrode : deux fois quand la séquence est de type A, B, D ou F et six fois quand elle est de type C. On observe des écarts faibles entre ces mesures rapprochées (parfois ± 0.01mv), inférieurs ou égaux à ± 0.12mv, quand j=2 et 3, et à ± 0.16mv

quand j=4 et 5. La dispersion des mesures est plus importante, environ ± 0,30mv, quand on considère l'ensemble des mesures de plusieurs semaines.

b) conditionnement des électrodes

De nombreux auteurs conseillent un conditionnement des électrodes dans un milieu voisin de celui à étudier : solution d'acide chlorhydrique 0.1N dans le cas d'une étude de HCl (88c), solutions tamponnées fortement basiques avant des mesures en solution de pH élevé (197), et solvant hydroorganique de même composition que celui des solutions à étudier (14). Ce procédé réduirait le temps de réponse des électrodes.

Nos résultats montrent sans ambiguité qu'un conditionnement prolongé dans HCl+NaCl altère irréversiblement la fonction hydrogène. La dégradation est d'autant plus importante que la concentration en NaCl est plus élevée, sans que l'on sache, actuellement, si cela est dû au cation ou à l'anion.

Nous n'avons pas observé d'amélioration du fonctionnement , ou du temps de réponse des électrodes, après un conditionnement de 18 heures dans HCl 0.1m. La forme des courbes d'enregistrement et les valeurs de E_j-E_i sont les mêmes qu'après conditionnement dans l'eau. Le contact prolongé de l'électrode V_6 avec HCl 0.1m n'a pas provoqué de modification sensible des performances de cette électrode, quand on la compare aux autres.

c) ordre d'étude des solutions et nombre d'enregistrements successifs

Etant donné que la forme de la courbe d'enregistrement $E_j=f(t)$ dépend de la composition de la solution j et de celle de i précédemment étudiée, il semblait possible d'améliorer les mesures de E_j-E_i en mettant l'électrode de verre progressivement en contact avec des solutions de plus en plus riches en NaCl. De fait, la courbure initiale des courbes représentant $E=f(t)$ est faible, de même que la pente de la portion finale. Il reste cependant préférable théoriquement d'alterner l'étude des solutions j et celle d'une solution de référence.

L'emploi des séquences B et C nous a suggéré des modifications. Sept enregistrements successifs (et à fortiori neuf) avec la même électrode ne sont pas souhaitables. Nous avons remarqué que les dernières des six valeurs de $Ej-E_I$, obtenues à l'aide de la séquence C, étaient en général plus faibles que les premières, comme si l'électrode de verre se "fatiguait". Par ailleurs, il est prudent d'effectuer dans le minimum de temps l'ensemble des mesures relatives aux solutions dont on veut comparer les activités : les électrodes n'apparaissent pas interchangeables, or elles peuvent s'arrêter de fonctionner du jour au lendemain, ou être détériorées. Nous avons donc adopté ultérieurement les séquences de type D (ou F). Le programme quotidien suivant nous a donné toute satisfaction :

électrode utilisée	solutions étudiées et ordre d'étude
Electrode I	1-2-1-3-1
Electrode II	1-2-1-3-1
Electrode I	1-4-1-5-1
Electrode II	1-4-1-5-1

Il permet l'étude systématique de cinq solutions (à raison de deux mesures de $Ej-E_I$ par solution et par électrode) et l'emploi de deux électrodes, en alternant temps de fonctionnement et temps de "repos".

d) écarts à la fonction hydrogène en milieu HCl+NaCl

L'examen des valeurs de $(Ej-E_I)_{exp.}-(Ej-E_I)_{hydr.}$ rapportées dans le tableau 25 montre que cette différence,

- dépend de l'électrode considérée.
- varie régulièrement en fonction de la valeur de $Ej-E_I$. Elle est négligeable, compte tenu des incertitudes expérimentales, tant que la concentration en NaCl reste inférieure à un seuil, variable d'une électrode à l'autre (compris entre 0,2 et 0,4m).
- est le plus souvent négative. Dans ce cas, la réponse des électrodes est inférieure à celle qu'aurait donnée une électrode à hydrogène.

A propos de la première observation, remarquons que les électrodes utilisées avaient déjà été sélectionnées en

fonction des caractéristiques des courbes d'enregistrement. Nous en avions éliminé huit sur trente examinées, et classé les autres à l'aide de trois critères : régularité de la courbe, linéarité de la portion finale, temps nécessaire pour atteindre cette portion (cf. appendice 5). Une mesure de l'écart à la fonction hydrogène peut être envisagée comme test supplémentaire pour sélectionner les meilleures électrodes à hydrogène. La question se pose de savoir quelles solutions tests i et j doivent être choisies, dans le cas du milieu acide.

Les résultats concernant $E_{i+1}-E_i$ (tableau 24) permettent de compléter la deuxième remarque. Nous avons représenté sur la figure 12, les écarts à la fonction hydrogène en fonction de $Ej-E_i$ (c'est-à-dire $Ej-E_1$ et $E_{i+1}-E_i$).

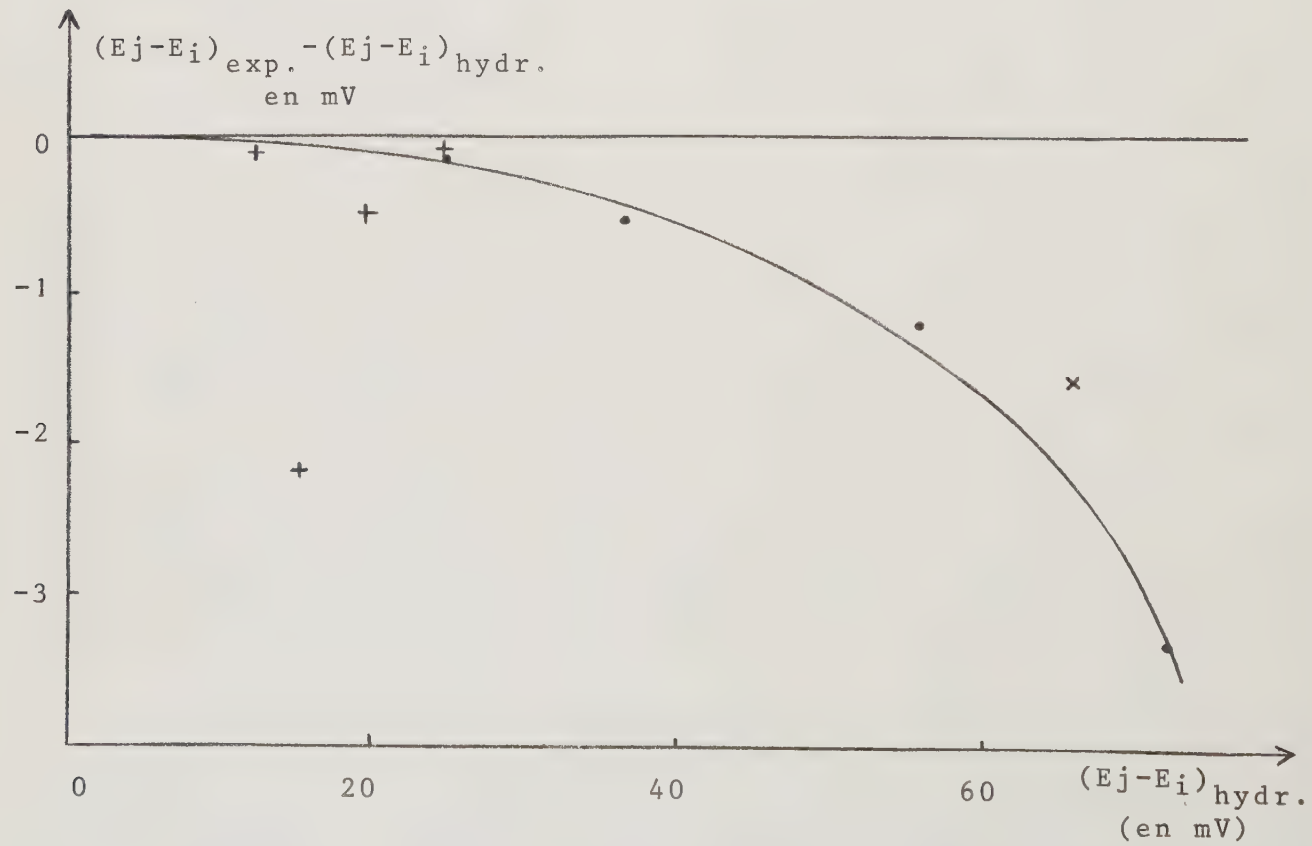


FIGURE 12 Ecart à la fonction hydrogène, en fonction de $(Ej-E_i)_{hydrogène}$.

\+ mesures de $E_{i+1}-E_i$ (HCl+NaCl)
. mesures de $Ej - E_1$ (" ")
× mesures de $E_6 - E_1$ (HCl+KCl)

Cas de l'Electrode de Verre V_1.

Une courbe régulière peut passer par les points relatifs à $Ej-E_1$ tandis que ceux obtenus à partir de $E_{i+1}-E_i$ sont disposés de façon désordonnée. La valeur de $Ej-E_i$ n'est pas le seul facteur déterminant l'écart à la fonction hydrogène. Cette discussion sera complétée après étude des solutions d'acide chlorhydrique.

e) expression du potentiel de l'électrode de verre en solution HCl+NaCl

Nos résultats ne s'expliquent pas à l'aide de l'expression -125-, admise pour le potentiel de l'électrode de verre. Les valeurs de K et n doivent en effet être constantes pour un couple de cations et une composition de verre donnée, et de plus positives, étant donné la signification physique de K et n. En prenant n=1, nous avons obtenu des valeurs de K, en général négatives, qui dépendent de l'électrode utilisée et de la composition des solutions étudiées ; en supposant ensuite $n \neq 1$, les valeurs de n et K obtenues dépendent encore de l'électrode utilisée, et $K^{1/n}$ est négatif.

Toutefois, si K et n sont considérés comme des paramètres, les valeurs expérimentales de $Ej-E_1$ coïncident avec celles calculées en écrivant le potentiel de l'électrode de verre :

$$E_v = E_v^o + \frac{RT}{F} \text{Log}\left[a_{H^+} + Q a_{Na}^2 . a_{Cl} + M a_{Na}\right] \qquad -140-$$

expression dans laquelle M et Q $\{=L/(a_H . a_{Cl})_1\}$ sont des constantes (cf. tableau 30) caractéristiques de chaque électrode. Dans la mesure où l'hypothèse $\gamma_{Na} = \gamma_{\pm NaCl}$, est valable pour des solutions HCl+NaCl, on peut exprimer le potentiel de l'électrode de verre uniquement en fonction des activités cationiques :

$$E_v = E_v^o + \frac{RT}{F} \text{Log}\left[a_H + N a_{Na}^3 + P a_{Na}\right] \quad , \qquad -141-$$

N et P étant encore caractéristiques d'une électrode. Rappelons enfin que l'équation :

$$E_v = E_v^o + \frac{RT}{F} \text{Log}\left(a_H^{1/n} - U^{1/n}\, a_{Na}^{1/n}\right)^n \qquad -142-$$

peut aussi convenir, avec des valeurs de U et de n adaptées à chaque électrode. Elle s'applique uniquement aux électrodes donnant lieu à un écart à la fonction hydrogène de signe déterminé (l'électrode V_3 est ainsi exclue). Par ailleurs, elle n'est pas d'un emploi mathématique commode.

On traite parfois l'écart à la fonction hydrogène en remplaçant dans l'expression du potentiel de l'électrode de verre le coefficient de NERNST $k = 2{,}303RT/F$ par $k' \neq k$ (198), ou en définissant un coefficient de "capacité électromotrice" (electromotrive efficiency) (199) :

$$\beta = \frac{(E_j - E_i)_{exp.}}{(E_j - E_i)_{hydr.}} ,$$

aucun de ces procédés ne convient ici.

Par conséquent, nous n'avons pas trouvé d'expression empirique du potentiel d'électrode de verre qui comporte moins de deux constantes. Remarquons toutefois qu'en acceptant un écart de 1mv entre les valeurs de $Ej-E_1$ expérimentales et celles calculées, l'équation

$$E_v = E^o_v + \frac{RT}{F} \log [a_H - 0{,}01\ a_{Na}]$$

peut convenir dans le cas de toutes les électrodes de verre utilisées.

f) comparaison entre HCl+NaCl et HCl+KCl

L'écart à la fonction hydrogène est moins élevé en solution HCl+KCl qu'en solution HCl+NaCl, à valeur de $Ej-E_1$ égale. En effet, le point représentatif (×) de l'écart de l'électrode V_1 (fig. 12) se trouve nettement hors de la courbe relative à HCl+NaCl. C'est également le cas des électrodes V_2 et V_3.

On remarque que les écarts ne sont pas toujours négatifs (cf. tableau 26) comme ils le sont en solution 5 {HCl(0.1m) + NaCl(1.4m)} de même molalité en chlorure alcalin.

g) conclusion

Ce premier travail nous a permis de mettre au point la méthode expérimentale. La reproductibilité des mesures de $Ej-E_i$ est satisfaisante et indique que chaque électrode fonctionne réversiblement, au moins pendant les quelques semaines au cours desquelles elles ont été utilisées.

Deux observations méritent d'être approfondies. La première concerne la particularité accentuée de chaque électrode, qui n'est pas l'effet d'un hasard puisque les valeurs de $Ej-E_i$ auxquelles elles conduisent sont toujours rangées dans le même ordre : $V_3 > V_2 > V_1 > V_4$; la deuxième est liée au rôle de la composition des solutions sur l'écart à la fonction hydrogène. Etant donné qu'il n'existe pas d'expression théorique satisfaisante du potentiel d'électrode dans ces milieux ni particulièrement acides, ni particulièrement riches en sel, une étude systématique apparaît nécessaire, et devrait être conduite avec des électrodes de différentes compositions de verre.

Nous avons donc continué par l'étude des solutions d'acide chlorhydrique, en augmentant le nombre d'électrodes utilisées et en diversifiant la nature de la solution de référence (HCl 0.1m et HCl 0.01m) et celle de l'électrode de référence externe (AgCl-Ag et calomel).

Etude des solutions d'acide chlorhydrique.

A/ Résultats.

a) solutions d'HCl concentrées (0.5 et 1m)

Les mesures de $E_{14}-E_1$ (tableau 32) ont été réalisées avec les électrodes précédemment utilisées. Elles conduisent au même classement des électrodes : $V_3 > V_{10} > V_2 > V_1 > V_4$. Les écarts à la fonction hydrogène sont importants (même dans le cas de V_3 qui donne la valeur de $E_{14}-E_1$ la plus élevée), et toujours

TABLEAU 32 Valeurs expérimentales et théorique de $E_{14}-E_1$ (en mV)

Séquence C

solution 1 HCl 0.1m
14 HCl 1 m

Valeur théorique de $E_{14}-E_1$ = 119,77mV

ELECTRODE	$E_{14} - E_1$		$(E_{14}-E_1)_{exp.} - (E_{14}-E_1)_{hydrog.}$
	valeur expérimentale	nbre mesures	
V_1	112,10 ± 0,20	6	- 7,67
V_2 *	114,19 ± 0,30	6	- 5,58
V_3	118,44 ± 0,05	4	- 1,33
	118,82 ± 0,20	4	- 0,95
V_4	110,57 ± 0,28	6	- 9,20
V_{10}	115,79 ± 0,30	4	- 3,98

* détail des 6 mesures :

solution	$E_{initial}$	E_{final}	$E_{14} - E_1$
1	- 8,49	- 8,50	
14	106,00	105,58	114,50
1	- 8,74	- 8,76	114,32
14	105,45	105,22	114,21
1	- 8,89	- 8,90	114,11
14	105,17	104,91	114,07
1	- 9,00	- 8,99	113,91

TABLEAU 33 Valeurs expérimentales et théorique de $E_{13}-E_1$ (mV)

séquence C

Solution 1 HCl 0.1m
13 HCl 0.5m

Valeur théorique de $E_{13}-E_1$ = 80,54mV

date	ELECTRODE V_2		ELECTRODE V_3	
	$(E_{13}-E_1)_{exp.}$	nbre mesures	$(E_{13}-E_1)_{exp.}$	nbre mesures
20/1	77,08 ± 0,03	6		
21/1	77,39 ± 0,10	6	80,27 ± 0,08	6
22/1	77,12 ± 0,09	6	80,22 ± 0,04	6
23/1	77,24 ± 0,07	6	80,37 ± 0,08	6
25/1	76,86 ± 0,18	9	79,83 ± 0,07	6
26/1			79,86 ± 0,05	6
29/1	76,84 ± 0,10	6	79,92 ± 0,05	6
1/2	77,16 ± 0,15	6		
4/2	77,10 ± 0,15	6		
moyenne	77,10 ± 0,45	51	80,08 ± 0,35	36
$(E_{13}-E_1)$ expériment. - $(E_{13}-E_1)$ hydrogène	- 3,44		- 0,46	

négatifs. La dispersion des mesures relatives à une même séquence peut atteindre ± 0.30mV, mais elle est souvent la conséquence d'une diminution régulière des valeurs de $E_{14}-E_1$ (cf. tableau 32). Nous n'avons pas prolongé les mesures par crainte d'altérer définitivement les électrodes.

En solution 13 (HCl 0.5m), de nombreuses valeurs de $E_{13}-E_1$ ont été déterminées à l'aide des électrodes V_2 et V_3 pour évaluer la reproductibilité des mesures (tableau 33). Celle-ci est ± 0.45mV au cours de deux semaines. L'écart à la fonction hydrogène est négatif et comme on pouvait le prévoir, plus important dans le cas de V_2 que dans celui de V_3.

Les mêmes mesures ont été réalisées avec sept autres électrodes, dont cinq neuves. Les écarts à la fonction hydrogène diffèrent d'une électrode à l'autre (tableau 34).

TABLEAU 34 — Ecart à la fonction hydrogène en solutions HCl 0.5m et HCl 0.1m

ELECTRODE	$\lvert E_{13}-E_1\rvert_{exp.} - \lvert E_{13}-E_1\rvert_{hydrog.}$
V_{10}	- 3,16 mV
V_{11}	- 0,45 "
V_{12} neuve	- 1,13 "
V_{13} "	- 1,25 "
V_{14} "	+ 0,30 "
V_{15} "	- 0,27 "
V_{20} "	- 1,24 "

b) solutions d'acide chlorhydrique, de molalité comprise entre 0.001 et 0.250m

. Piles sans diffusion

Dans le tableau 35 figurent les moyennes des valeurs de $Ej-E_1$ obtenues à l'aide de quatre électrodes. Les réponses

TABLEAU 35 Valeurs expérimentales et théoriques de $Ej-E_1$ en mV

(Piles sans diffusion)

séquence F durée d'étude 8 jours
solution 1 HCl 0.1m

solution j		$Ej - E_1$			$\lvert Ej-E_1 \rvert_{exp.} - \lvert Ej-E_1 \rvert_{hydr.}$
j	m_{HCl}	valeur expérimentale	nbre mesures	valeur théorique	
12	0,250	+ 44,46 ±0,30	30	+ 44,58	- 0,12
11	0,125	+ 10,81 ±0,38	34	+ 10,84	- 0,03
23	0,075	- 13,98 ±0,19	22	- 13,92	+ 0,06
22	0,050	- 33,39 ±0,27	25	- 33,36	+ 0,03
21	0,025	- 67,12 ±0,50	24	- 67,04	+ 0,08
20	0,010	-111,80 ±0,50	16	-112,00	- 0,20
33	0,005	-145,88 ±0,24	24	-146,02	- 0,14
32	0,004	-156,86 ±0,29	23	-157,06	- 0,20
31	0,002	-191,26 ±0,50	20	-191,82	- 0,56
30	0,001	-226,13 ±0,55	25	-226,72	- 0,59

ELECTRODES V_3, V_{12}, V_{16}, V_{20}, parfois V_{17}
conditionnées dans l'eau

TABLEAU 36 Valeurs expérimentales et théoriques

de $Ej-E_{20}$ en mV

(Piles sans diffusion)

séquence D durée d'étude 3 semaines

solution 20 HCl 0.01m

solution j		$Ej - E_{20}$				$\lvert Ej-E_{20}\rvert_{exp.} - \lvert Ej-E_{20}\rvert_{hyd.}$
j	m_{HCl}	valeur expérimentale		nbre mesures	valeur théorique	
		après conditionnement dans l'eau				
1	0,1	-111,60	±0,35	30	-111,82	- 0,22
23	0,075	- 97,56	±0,40	35	- 97,90	- 0,34
22	0,050	- 78,07	±0,27	29	- 78,46	- 0,39
21	0,025	- 44,39	±0,38	29	- 44,78	- 0,39
33	0,005	+ 34,17	±0,39	29	+ 34,20	- 0,03
32	0,004	+ 45,38	±0,42	42	+ 45,24	+ 0,14
31	0,002	+ 79,58	±0,48	32	+ 80,00	- 0,42
30	0,001	+113,89	±1,10	33	+114,90	- 1,01
		après conditionnement dans HCl 0.1m				
1	0,1	-111,57	±0,40	24	-111,82	- 0,25
23	0,075	- 97,69	±0,39	17	- 97,90	- 0,21
22	0,050	- 78,04	±0,30	31	- 78,46	- 0,42
21	0,025	- 44,37	±0,40	35	- 44,78	- 0,41
33	0,005	+ 34,47	±0,52	27	+ 34,20	+ 0,27
32	0,004	+ 45,43	±0,28	36	+ 45,24	+ 0,19
31	0,002	+ 79,93	±0,52	39	+ 80,00	- 0,07
30	0,001	+114,66	±1,15	28	+114,90	- 0,24

ELECTRODES V_3, V_{12}, V_{14}, V_{15}, V_{19}
V_{16} - V_{18} neuves

TABLEAU 37 Valeurs expérimentales et théoriques de $Ej-E_1$ en mV

(Piles avec diffusion)

séquence F durée d'étude 8 jours

solution 1 HCl 0.1m

$$(Ej-E_1)_{hydrogène} = \frac{RT}{2F} \text{Log} \frac{(a_H \cdot a_{Cl})_j}{(a_H \cdot a_{Cl})_1}$$

solution j		Ej - E_1			$\lvert Ej-E_1 \rvert_{exp.} - \lvert Ej-E_1 \rvert_{hydr.}$
j	m_{HCl}	valeur expérimentale	nbre mesures	valeur théorique	
12	0,250	+ 22,55 ±0,09	13	+ 22,31	+ 0,24
11	0,125	+ 5,52 ±0,15	14	+ 5,44	+ 0,08
23	0,075	- 7,05 ±0,16	20	- 6,97	+ 0,08
22	0,050	- 17,00 ±0,23	22	- 16,66	+ 0,34
21	0,025	- 34,27 ±0,20	15	- 33,50	+ 0,77
20	0,010	- 56,94 ±0,16	14	- 55,98	+ 0,96
33	0,005	- 74,43 ±0,21	17	- 72,99	+ 1,44
32	0,004	- 80,02 ±0,26	18	- 78,58	+ 1,44
31	0,002	- 97,39 ±0,30	14	- 95,89	+ 1,50
30	0,001	-115,07 ±0,26	13	-113,34	+ 1,73

ELECTRODES V_3, V_{12}, V_{14}, V_{16}, V_{20} conditionnées dans l'eau

TABLEAU 38 Valeurs expérimentales et théoriques de $Ej-E_{20}$ en mV

(Piles avec diffusion)

séquence D durée d'étude 12 jours

solution 20 HCl 0.01m

$$(Ej-E_{20})_{hydrogène} = \frac{RT}{2F} \text{Log} \frac{(a_H \cdot a_{Cl})_j}{(a_H \cdot a_{Cl})_{20}}$$

solution j		Ej - E_{20}			$\lvert Ej-E_{20}\rvert_{exp.} - \lvert Ej-E_{20}\rvert_{hyd.}$
j	m_{HCl}	valeur expérimentale	nbre mesures	valeur théorique	
1	0,1	+ 57,12 ±0,27	16	+ 55,82	+ 1,30
23	0,075	+ 50,05 ±0,35	20	+ 48,86	+ 1,19
22	0,050	+ 40,05 ±0,34	19	+ 39,14	+ 0,91
21	0,025	+ 22,83 ±0,26	18	+ 22,30	+ 0,53
33	0,005	- 17,44 ±0,21	17	- 17,19	+ 0,25
32	0,004	- 23,05 ±0,20	18	- 22,78	+ 0,27
31	0,002	- 40,61 ±0,22	17	- 40,09	+ 0,52
30	0,001	- 58,26 ±0,16	16	- 57,54	+ 0,72

ELECTRODES V_{12} - V_{15}, V_{20}
conditionnées dans l'eau

des électrodes ne sont pas, en effet, assez différenciées pour que l'on tienne compte spécifiquement de chacune.

Dans le cas de mesures de $Ej-E_{20}$ (la solution 20 est HCl 0.01m), les mêmes électrodes ont été conditionnées dans l'eau, puis dans HCl 0.1m (tableau 36). Les valeurs indiquées sont également les moyennes des valeurs relatives à toutes les électrodes.

. Piles avec diffusion

Les valeurs expérimentales de $Ej-E_1$ et $Ej-E_{20}$ dans le cas des piles avec diffusion sont rassemblées respectivement dans les tableaux 37 et 38. La valeur théorique de $Ej-E_i$ a été calculée à l'aide de :

$$(Ej-E_i)_{\text{hydrogène}} = \frac{RT}{2F} \text{Log} \frac{(a_H \cdot a_{Cl})_j}{(a_H \cdot a_{Cl})_i} \qquad -140-$$

Elle représente $RT/2F \text{ Log}(a_H)_j/(a_H)_i$ si on admet $\gamma_{H^+}=\gamma_{Cl^-}=\gamma_{\pm HCl}$.

B/ Discussion.

a) cas des piles sans diffusion

. Reproductibilité des mesures

En solution d'acide chlorhydrique 1m, les électrodes de verre ne semblent pas fonctionner de façon réversible. Cependant, le comportement ultérieur des électrodes utilisées n'a pas révélé d'altération.

Dans les solutions d'acide chlorhydrique 0.001 à 0.5m, la reproductibilité des mesures est comprise entre ± 0,20 et ± 0,50mV, quand la solution HCl 0.1m est la solution de référence (tableaux 33 et 35). Les valeurs de $Ej-E_{20}$, rapportées à la solution d'HCl 0.01m, sont en moyenne plus dispersées (tableau 36).

Précisons que les trois électrodes AgCl-Ag utilisées au cours d'une séquence présentaient des écarts inférieurs à 50µV. Elles étaient choisies parmi un lot de neuf électrodes dont les

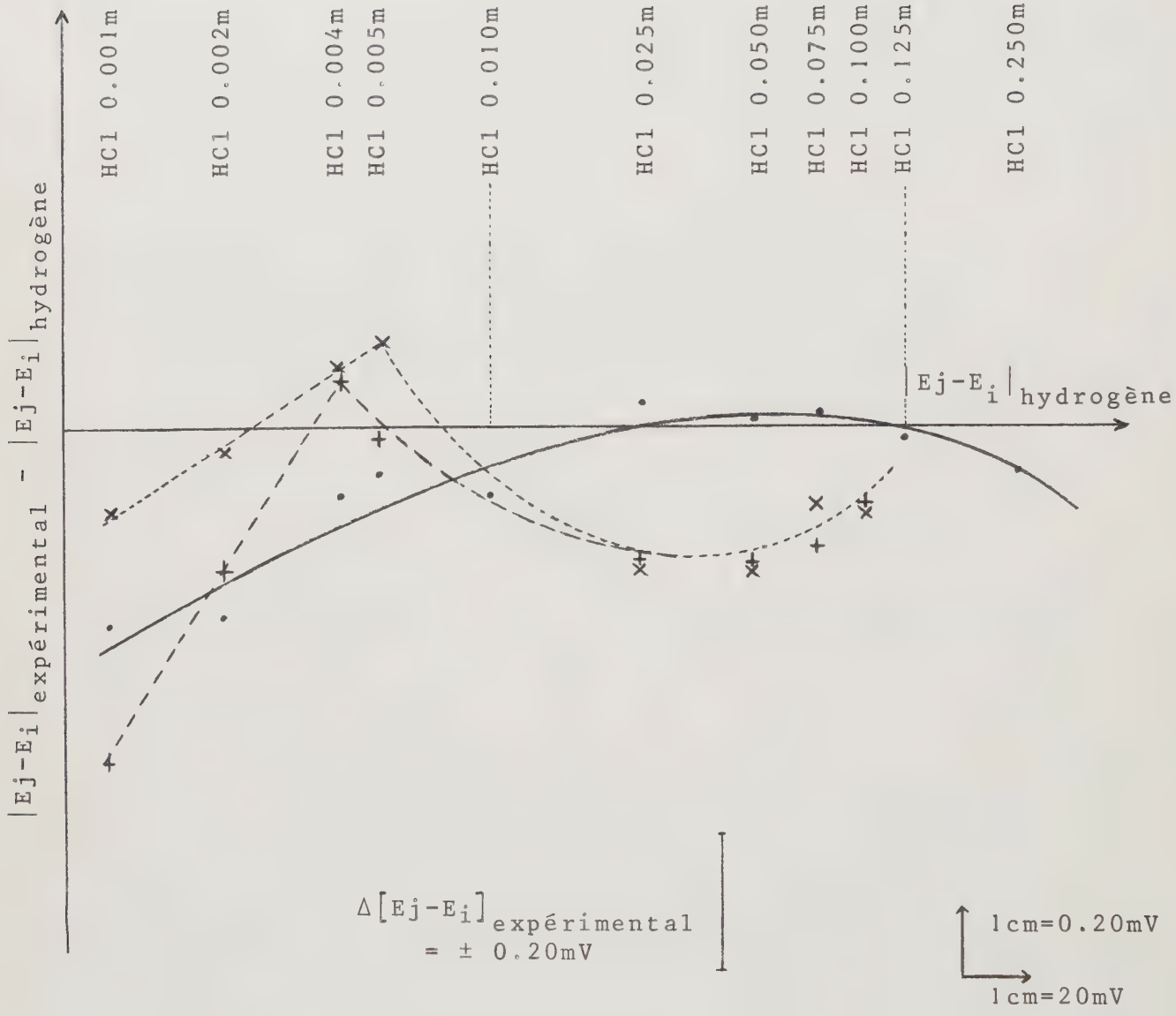


FIGURE 13 Courbe représentant les écarts à la fonction hydrogène obtenus dans des solutions j d'acide chlorhydrique, en fonction de la différence de f.e.m. $E_j - E_i$ des piles

verre | HCl j puis i | AgCl-Ag

—•—•— solution de référence i : HCl 0.1m
électrodes conditionnées dans l'eau

--+--+-- solution de référence i : HCl 0.01m
électrodes conditionnées dans l'eau

--×-----×-- solution de référence i : HCl 0.01m
électrodes conditionnées dans HCl 0.1m

potentiels d'écarts quotidiens ont peu varié par rapport à la même référence, pendant deux mois.

. Ecarts à la fonction hydrogène. Influence du conditionnement dans HCl 0.1m

Les écarts sont négatifs, importants (plusieurs mV), et diffèrent d'une électrode à l'autre dans le cas de HCl 1m. En solution d'acide chlorhydrique 0.5m, rapportées à HCl 0.1m, les écarts dépendent aussi de l'électrode utilisée et sont le plus souvent négatifs. Les électrodes cessent d'être discernables, lorsque l'écart à la fonction hydrogène est négligeable.

Sur la figure 13, nous avons représenté $|Ej-E_i|_{exp.}-|Ej-E_i|_{hydrogène}$ en fonction de la valeur théorique de $Ej-E_i$. On remarque que la réponse des électrodes est correcte dans les solutions d'HCl 0.25 à 0.01m, quand la solution de référence est HCl 0.1m. Par contre, la réponse est trop faible en solutions de molalités inférieures à 0.004m. Dans ce dernier cas, nous attendions de meilleurs résultats, en utilisant comme référence la solution 20 (HCl 0.01m). On obtient au contraire des courbes d'enregistrement peu satisfaisantes, et l'on observe que l'écart à la fonction hydrogène et la dispersion des mesures de $E_{30}-E_{20}$, après conditionnement des électrodes dans l'eau (tableau 36), sont supérieurs à ceux de $E_{30}-E_1$ (tableau 35). Cependant, en conditionnant les électrodes dans HCl 0.1m, les courbes d'enregistrement, et surtout les valeurs $E_{30}-E_{20}$ et $E_{31}-E_{20}$ sont satisfaisantes.

De bons résultats ont donc été obtenus (cf. fig.13) :

- dans le cas des solutions de molalité 0.01 à 0.25m : par référence à la solution HCl 0.1m, en utilisant des électrodes conditionnées dans l'eau,

- dans le cas des solutions de molalité inférieure à 0.004m : par référence à la solution HCl 0.01m, en utilisant des électrodes conditionnées dans HCl 0.1m.

Ces observations ne sont pas en contradiction avec celles relatives à l'étude de HCl(0.1m)+NaCl, où le conditionnement des électrodes dans HCl 0.1m n'apportait aucune modification aux

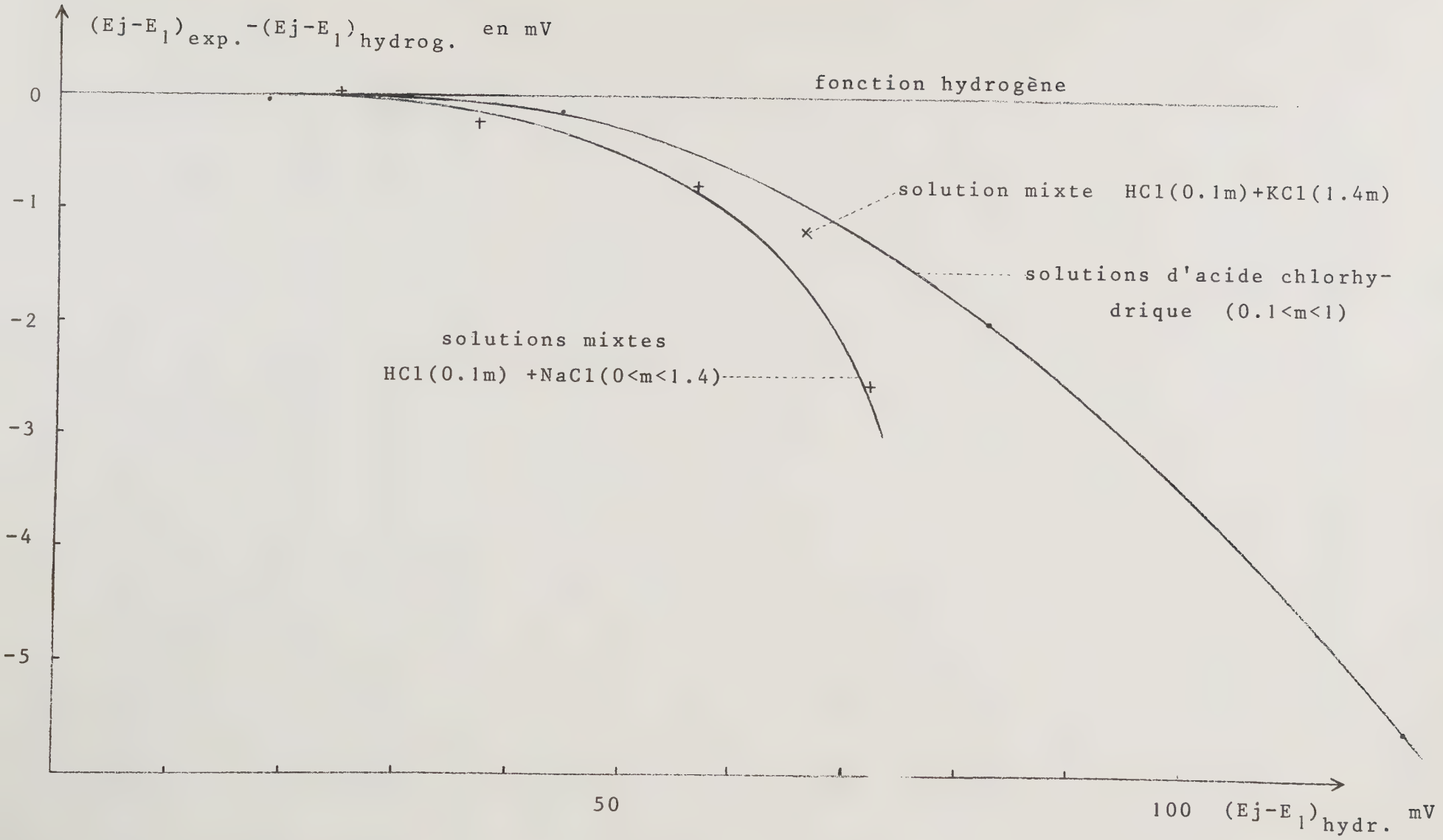


FIGURE 14 Courbe représentant $(Ej-E_l)_{expérimental}-(Ej-E_l)_{hydrogène}$ en fonction de $(Ej-E_l)_{hydrogène}$

solution 1: HCl 0.1m. Cas de l'électrode V_2

valeurs de $Ej-E_1$. Il est vraisemblable qu'un tel conditionnement n'a d'influence que lorsque les solutions étudiées sont moins acides que la solution HCl 0.1m.

b) comparaison des écarts à la fonction hydrogène dans les différentes solutions étudiées

Sur la figure 14, nous avons tracé les courbes représentant les écarts à la fonction hydrogène en fonction des différences de f.e.m. $Ej-E_i$, dans le cas d'une électrode (V_2) : la courbe relative à HCl+NaCl n'est pas confondue avec celle concernant les solutions d'HCl, et le point représentatif de HCl(0.1m)+KCl(1.4m) se trouve entre ces deux courbes.

Nous avions pu proposer deux expressions empiriques du potentiel d'électrode dans les solutions HCl+NaCl (cf. équations -141- et -142-), en supposant que l'activité du cation Na^+, ou l'activité ionique moyenne de NaCl, participait à la fonction d'électrode. Aucune hypothèse semblable ne peut convenir dans le cas de solutions pures d'HCl. On ne peut savoir, sans données expérimentales supplémentaires, si le succès de l'hypothèse relative aux solutions HCl+NaCl n'est pas une coincidence fortuite.

c) cas des piles avec diffusion

. Reproductibilité des mesures

La dispersion des valeurs de $Ej-E_i$ (en général ± 0.15 à ± 0.30mV) apparaît plus faible que dans le cas de piles sans diffusion. On peut donc penser que le potentiel de l'électrode au calomel, jonction liquide comprise, a une valeur plus reproductible que celui des électrodes AgCl-Ag.

. Expression empirique de $(Ej-E_i)$

L'analyse graphique des résultats expérimentaux montre que la différence $|Ej-E_i|_{exp.} - |Ej-E_i|_{hydrog.}$ est une fonction linéaire de $(Ej-E_i)_{hydr.}$ (fig. 15), dont les droites représentatives, de pente S, passent par l'origine. Les valeurs

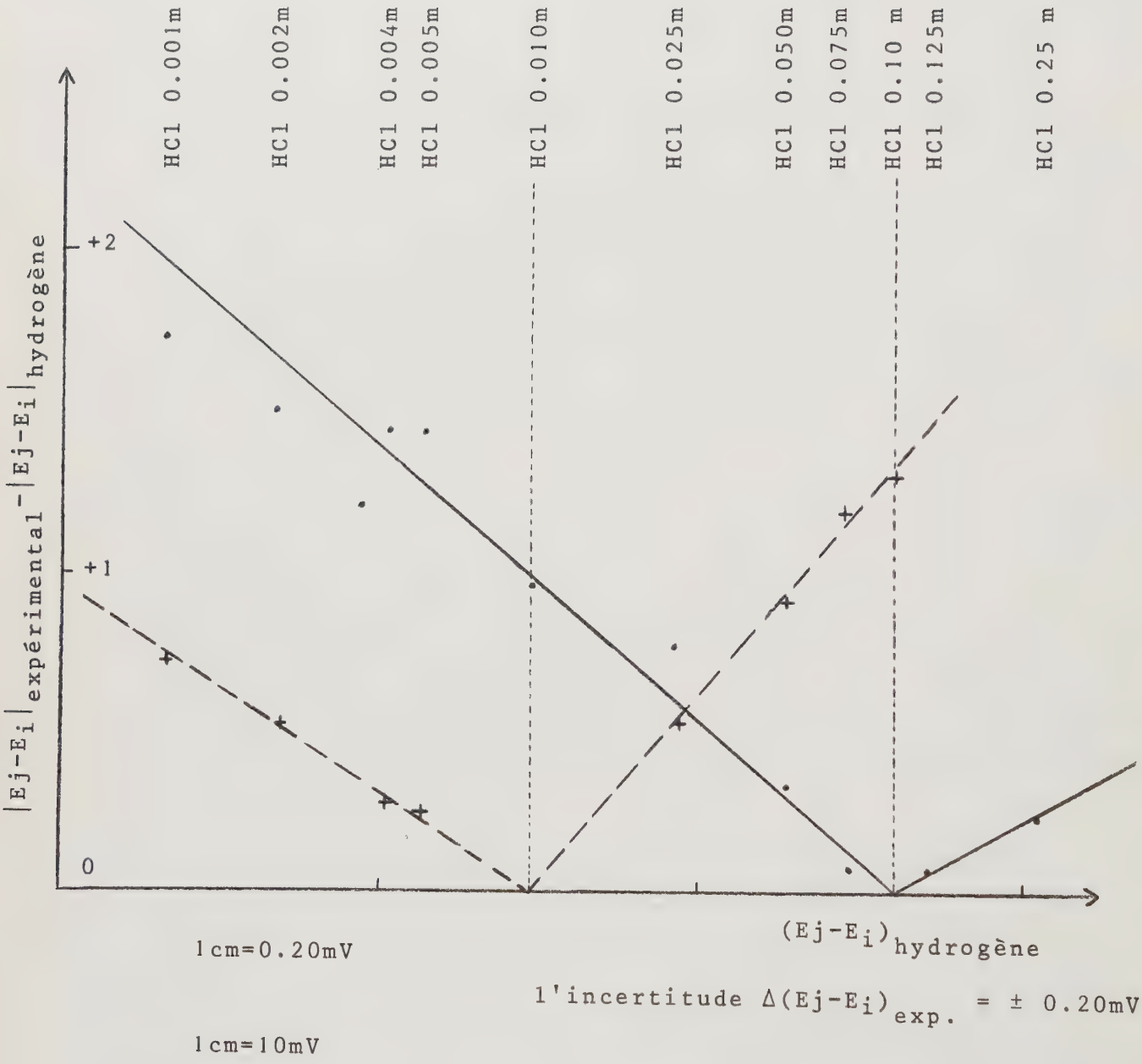


FIGURE 15 Ecart $|Ej-E_i|_{exp.} - |Ej-E_i|_{hydr.}$ en fonction de $(Ej-E_i)_{hydrogène}$.

Ej et Ei sont les f.e.m. des piles

verre | HCl i ou j ⋮ KCl saturé | Hg_2Cl_2-Hg .

—•—•— solution de référence i : HCl 0.1m

–+––+– solution de référence i : HCl 0.01m

de S sont données dans le tableau 39. On obtient l'équation empirique :

$$[Ej-E_i]_{exp.} - [Ej-E_i]_{hydr.} = S[Ej-E_i]_{hydr.} \qquad -141-$$

qui conduit à :

$$[Ej-E_i]_{exp.} = (S + 1)\frac{RT}{2F} \text{Log}\frac{(a_H \cdot a_{Cl})_j}{(a_H \cdot a_{Cl})_i} \qquad -142-$$

TABLEAU 39 Valeur de la pente S des droites

$$[Ej-E_i]_{exp.} - [Ej-E_i]_{hydr.} = S[Ej-E_i]_{hydr.}$$

intervalles de validité	S
i=1 (HCl 0.1m)	
$m_{HCl} > 0.1$	0,0108
$m_{HCl} < 0.1$	0,0172
i=20 (HCl 0.01m)	
$m_{HCl} > 0.01$	0,0234
$m_{HCl} < 0.01$	0,0130

. Interprétation de l'expression empirique obtenue pour Ej-Ei

Les expressions des potentiels d'une électrode de verre possédant la fonction hydrogène, et d'une électrode au calomel à pont de KCl saturé conduisent à :

$$Ej - E_i = \frac{RT}{F} \text{Log}\frac{(a_H)_j}{(a_H)_i} + (Ejl)_j - (Ejl)_i \qquad -143-$$

Ejl = potentiel de jonction liquide.

On sait que le potentiel de jonction liquide résiduel $(Ejl)_j-(Ejl)_i$ et les coefficients d'activités de H^+ ne sont pas calculables. Les valeurs appelées $(Ej-E_i)_{hydrogène}$ ont donc été obtenues en supposant $\gamma_H=\gamma_{Cl}$ et $(Ejl)_j=(Ejl)_i$, à l'aide de l'équation -140- :

$$(Ej-E_i)_{hydrogène} = \frac{RT}{2F} \text{Log}\frac{(a_H \cdot a_{Cl})_j}{(a_H \cdot a_{Cl})_i} \qquad -140-$$

Ces hypothèses rendent difficiles l'interprétation des différences entre les valeurs expérimentales et calculées de $Ej-E_i$, qui peuvent, en effet, être attribuées à un écart à la fonction hydrogène, où à la non validité de $\gamma_H=\gamma_{Cl}$ ou de $(Ejl)_j=(Ejl)_i$.

Envisageons les différents cas :

- <u>Si l'électrode de verre possède la fonction hydrogène</u>,

les valeurs expérimentales de $Ej-E_i$ doivent satisfaire l'équation -143-. A l'aide de l'équation -142-, on obtient :

$$(S+1) \frac{RT}{2F} \text{Log}\frac{(a_H \cdot a_{Cl})_j}{(a_H \cdot a_{Cl})_i} = \frac{RT}{F} \text{Log}\frac{(a_H)_j}{(a_H)_i} + (Ejl)_j - (Ejl)_i \qquad -144-$$

Cette relation signifie que les deux hypothèses $(Ejl)_j=(Ejl)_i$ et $\gamma_H=\gamma_{Cl}$ ne peuvent être vérifiées simultanément.

. En admettant $\gamma_H=\gamma_{Cl}$, on obtient une expression du potentiel de jonction liquide résiduel :

$$(Ejl)_j - (Ejl)_i = S \cdot \frac{RT}{F} \text{Log}\frac{(a_H \cdot a_{Cl})_j}{(a_H \cdot a_{Cl})_i} \qquad -145-$$

. En conservant $(Ejl)_j=(Ejl)_i$, on trouve une relation entre les activités :

$$\left[\frac{(a_H \cdot a_{Cl})_j}{(a_H \cdot a_{Cl})_i}\right]^S = \left[\frac{a_{Cl}}{a_H}\right]_i \left[\frac{a_H}{a_{Cl}}\right]_j \qquad -146-$$

- Si l'électrode de verre ne possède pas la fonction hydrogène,

l'écart à la fonction hydrogène est égal à la différence entre les équations -142- et -143- :

$$(Ej-E_i)_{exp.} - (Ej-E_i)_{hydr.} = (S+1)\frac{RT}{2F}\,Log\frac{(a_H \cdot a_{Cl})_j}{(a_H \cdot a_{Cl})_i} - \frac{RT}{F}\,Log\frac{(a_H)_j}{(a_H)_i} + (Ej1)_j - (Ej1)_i \quad -147-$$

Cette relation, simplifiée à l'aide des deux hypothèses habituelles, conduit à identifier l'écart à la fonction hydrogène à la différence $(Ej-E_i)_{exp.} - (Ej-E_i)_{hydr.}$ (équation -141-).

. Analyse des courbes enregistrées représentant le potentiel transitoire de l'électrode de verre.

A/ Analyse des travaux antérieurs.

COVINGTON et PRUE (88) ont utilisé des électrodes de verre particulières (type IENA 9000), dont la résistance électrique, 0,3 à 0,6MΩ, était remarquablement faible. Les courbes représentant E=f(t) étaient pratiquement linéaires, dès les premières minutes, permettant le transfert de l'électrode d'une solution i à une solution j, après dix minutes d'expérimentation. Les valeurs de $Ej-E_i$ sont reproductibles à ± 0.025mV près. La précision (0.005mV) avec laquelle sont déterminées les valeurs de $Ej-E_i$ est aussi très supérieure à celle que nous avons obtenue. Enfin, les électrodes de verre utilisées ne présentaient pas d'écart à la fonction hydrogène en solutions d'acide chlorhydrique de molalités 0.001 à 0.08m.

Par la suite des électrodes commerciales de résistance plus élevée ont été utilisées (194). L'analyse de la f.e.m. transitoire des piles électrode de verre|solution i puis j|Pt-H_2 a permis aux auteurs de caractériser cinq (*) types de forme de

(*) un sixième (F) a été observé en milieu hydroorganique.

courbes, qui, seuls ou combinés entre eux, permettent de décrire les courbes représentatives de $E=f(t)$ observées (200). La différence $Ej-E_i$ doit être nulle, dans ce cas, puisque l'électrode de référence est l'électrode à hydrogène.

-Le type (A) correspond à un changement rapide de E pendant les quelques premières minutes, quasi-indépendant de la composition de la solution. Il est attribué à des phénomènes électriques plutôt qu'électrochimiques.

- Les types (B) et (E) indiquent que E est une fonction approximativement linéaire du temps, dont la variation est faible ou nulle. La valeur initiale extrapolée de Ej est, soit égale à la valeur finale stationnaire de E_i {type (B)}, soit différente {type (E)}.

- Les types (C) et (D) sont caractérisés par une variation rapide progressivement ralentie de E. La distinction entre (C) et (D) tient aux valeurs respectives des différences $|Ej_f-Ei_f|$ (entre les valeurs finales de Ei et Ej) et $|Ej_o-Ei_f|$ (entre la valeur initiale de Ej et la valeur finale de E_i). De plus les courbes peuvent présenter une inversion de pente. En définitive :

(C) est tel que $|Ej_f-Ei_f| > |Ej_o-Ei_f|$

(C_1), courbe sans inversion de pente
(C_2), courbe avec inversion de pente

(D) est tel que $|Ej_f-Ei_f| < |Ej_o-Ei_f|$

(D_1), courbe sans inversion de pente
(D_2), courbe avec inversion de pente.

B/ Examen des courbes représentatives de $E=f(t)$ obtenues.

Nous avons effectué quelques enregistrements de $E=f(t)$, en utilisant les électrolytes HCl 0.5m et HCl 0.1m, et une électrode à hydrogène comme électrode de référence (cf. appendice 5). Les deux électrodes de verre employées sont V_{13} (TACUSSEL AB, verre CORNING 015, remplissage acide) et V_{20} (TACUSSEL TB/HS, remplissage neutre).

Les courbes obtenues sont du type D_1, parfois D_2. Sans que E atteigne toujours une valeur stationnaire, la pente de

la partie linéaire de E=f(t) est faible. La détermination de $E_j - E_i$, obtenue par extrapolation, ou en tenant compte uniquement des f.e.m. en fin d'enregistrement, conduit alors à des valeurs individuelles différentes, mais leurs moyennes sont pratiquement semblables.

Dans certains cas (étude des solutions 1-13, et 1-14), l'allure de E=f(t) des piles comportant une électrode de verre est telle que les deux méthodes conduisent à des valeurs moyennes différentes. La méthode par extrapolation donne en général des résultats plus proches de la valeur théorique.

CONCLUSION

L'étude de chaque solution doit être précédée et suivie de celle du même électrolyte de référence. Il est préférable d'utiliser l'électrode de verre en alternant temps de fonctionnement et temps de "repos". La reproductibilité des mesures de différence de deux forces électromotrices, ±0,30mV dans les meilleurs cas, est en général de ±0,50mV. Les piles avec diffusion conduisent à des résultats plus reproductibles que les piles sans diffusion.

Le domaine de pH des solutions d'acide chlorhydrique étudiées s'étend de 3 à 0,09, et celui des solutions mixtes HCl+NaCl, de 1,09 à 0,4. La solution d'acide chlorhydrique 0,1m est une référence préférable à HCl 0,01m. Le conditionnement préalable des électrodes dans HCl 0,1m n'est pas indispensable quand l'électrolyte à étudier est de pH inférieur à celui de la référence ; il est souhaitable dans le cas contraire.

Les électrodes restées en contact prolongé pendant plusieurs semaines ou plusieurs mois avec les solutions HCl+NaCl, montrent, aussitôt après ce traitement, un écart à la fonction hydrogène négatif, supérieur en valeur absolue à celui des autres électrodes en solutions HCl+NaCl, et positif en solutions HCl+KCl. Par la suite, on constate que leur fonction hydrogène est irréversiblement diminuée, bien que leur comportement apparaisse normal par ailleurs.

Deux procédés peuvent être utilisés pour changer la solution au contact de l'électrode de verre : le déplacement de l'électrode d'une solution dans une autre, ou le renouvellement

de la solution, par écoulement ou addition de réactif. Dans les deux cas, le bulbe de l'électrode de verre reste toujours recouvert d'un film liquide. Le premier procédé, le plus couramment employé, est satisfaisant quand la cinétique de l'établissement du potentiel de l'électrode de verre n'est pas le but poursuivi.

Il s'est avéré inutile de poursuivre l'enregistrement de la f.e.m. en fonction du temps, au-delà de quarante-cinq minutes, quand elle n'était pas encore devenue stationnaire. Les deux méthodes de traitement des courbes représentatives de E=f(t), celle de COVINGTON et PRUE par "extrapolation", ou celle qui tient compte uniquement des valeurs finales des f.e.m., supposent que la partie finale de la courbe d'enregistrement est assimilable à une droite. La première méthode a conduit à des valeurs de différences de f.e.m. plus proches de la valeur théorique.

Lorsqu'on emploie des piles sans diffusion, la valeur expérimentale des différences de deux f.e.m. est comparée à la valeur calculée ("hydrogène") à partir de l'activité ionique moyenne de HCl, pour déterminer l'écart à la fonction hydrogène. Celui-ci se montre nul, compte tenu des incertitudes expérimentales, pour toutes les électrodes de verre en solution d'acide chlorhydrique de molalité 0,004 à 0,25m. En solutions diluées, il peut être nul, si les électrodes sont "aidées" par un conditionnement préalable dans HCl 0.1m. Dans le cas des électrolytes HCl+NaCl (de molalité 0,1m en HCl et supérieure à 0,4m en NaCl) et dans celui de solutions pures de HCl, de molalité supérieure à 0,5m, il est en général négatif, et varie d'une électrode à l'autre. Il dépend également de la nature des solutions, à activité ionique moyenne de HCl égale, et augmente en même temps que cette activité. Le fonctionnement des électrodes apparaît réversible, dans toutes les solutions étudiées à l'exception de HCl 1m.

La particularité de chaque électrode est une raison suffisante pour qu'aucune des expressions théoriques proposées pour le potentiel de l'électrode de verre ne soit susceptible d'expliquer les écarts observés. Nous proposons deux expressions du potentiel de l'électrode de verre valables dans le cas des solutions HCl+MCl. La première permet de calculer les valeurs expérimentales des différences de f.e.m. à 1mV près, à l'aide d'une constante commune à toutes les électrodes. Les valeurs calculées grâce à la deuxième s'écartent de moins de 0,20mV des valeurs expérimentales, mais elle comporte deux paramètres, caractéristiques de chaque électrode. Ces deux expressions tenant compte des activités ioniques moyennes de MCl et de l'activité de M^+, ne permettent pas d'expliquer les écarts à la fonction hydrogène observés en solutions pures concentrées d'acide chlorhydrique.

Quand on emploie des piles avec diffusion, l'interprétation des résultats est rendue plus difficile par l'impossibilité de calculer les valeurs théoriques des différences de f.e.m., sans hypothèses extrathermodynamiques. L'analyse graphique met en évidence des relations linéaires extrêmement intéressantes entre les valeurs expérimentales des différences de f.e.m. et les valeurs calculées à l'aide des activités ioniques moyennes de

HCl, dans le cas de solutions pures d'acide chlorhydrique. Dans l'intervalle de concentration en HCl où la fonction hydrogène de l'électrode de verre a été vérifiée à l'aide des piles sans diffusion, on est ainsi conduit à une relation entre le potentiel de jonction liquide résiduel et les activités de a_H et a_{Cl}, qui ouvre une perspective intéressante pour les potentiels de diffusion.

Un certain nombre de faits expérimentaux demeurent inexpliqués. Le potentiel d'une électrode dans une solution HCl+NaCl diminue par contact très prolongé de l'électrode avec la solution, alors qu'il augmente dans HCl 0.1m par contact également prolongé avec HCl 0.1m. Au fur et à mesure qu'une électrode vieillit, son potentiel, déterminé dans des conditions toujours les mêmes, augmente lentement. Enfin, il est plus élevé quand l'électrode a été conservée dans l'eau, qu'après un conditionnement dans HCl 0.1m.

C O N C L U S I O N

Nous avons examiné en détail dans le cas des cations acides, les problèmes expérimentaux et théoriques que pose la détermination des constantes de dissociation d'acides moyennement forts en milieu hydroorganique.

Les difficultés théoriques sont liées à l'impossibilité de calculer thermodynamiquement les activités ioniques, à partir des activités ioniques moyennes connues expérimentalement. L'emploi d'une pile avec diffusion plutôt qu'une pile sans diffusion résoud apparemment cette difficulté, mais introduit un problème tout aussi insoluble théoriquement qui est celui des potentiels de diffusion. Ces difficultés théoriques ont toutefois moins d'importance dans le cas de cations acides, particulièrement si la molécule neutre conjuguée est très faiblement basique, qu'elles n'en ont dans le cas de n'importe quel autre acide de même force.

Dans ces milieux où la concentration en ions H^+ n'est pas négligeable devant les autres concentrations, les problèmes expérimentaux sont essentiellement dus à la précision avec laquelle il est nécessaire de connaître les activités ioniques moyennes de HCl, ou l'activité de H^+. L'électrode à hydrogène n'ayant pu être utilisée, la détermination précise des activités dépend du fonctionnement des électrodes de verre, supposées réversibles par rapport à H^+, et de l'incertitude sur les mesures de f.e.m. des piles sans et avec diffusion.

Nous avons étudié de façon systématique la fonction des électrodes de verre dans des solutions moyennement acides et salines, d'activité préalablement déterminée. Les limites d'utilisation de l'électrode de verre en tant qu'électrode à hydrogène, et l'expression du potentiel d'électrode dans les cas où la fonction hydrogène n'est plus observée, constituent d'ailleurs un sujet d'étude de portée très générale.

Au cours de l'étude du comportement de l'électrode de verre, nous avons mis au point un processus expérimental très satisfaisant, qui uniformise les traitements subis par les électrodes, et diminue la dispersion des résultats.

Nous avons déterminé les écarts à la fonction hydrogène, à l'aide de mesures de f.e.m. de piles sans diffusion. Ceux-ci sont nuls en solutions chlorhydriques, dans un certain

domaine de concentration ; la solution de référence ne doit pas être trop diluée et un conditionnement préalable dans HCl 0,1m facilite les mesures en solutions de faibles molalités. Nous avons observé des écarts non négligeables en solutions d'acide chlorhydrique plus concentrées que 0,25m, et dans les solutions HCl+NaCl. Ils dépendent de la nature de la solution, à activités ioniques moyennes de HCl égales, et de l'électrode de verre considérée. Cet individualisme des électrodes est surprenant.

L'interprétation des écarts à la fonction hydrogène n'a pas été possible à l'aide des théories existantes. Dans le cas des solutions HCl+NaCl, nous avons proposé une expression du potentiel de l'électrode de verre, qui met en jeu les activités relatives à NaCl, et deux paramètres caractéristiques de chaque électrode. Un seul paramètre peut suffire dans la mesure où l'on tolère des écarts de 1mV entre les valeurs expérimentales et calculées. Cette interprétation ne peut convenir aux solutions pures concentrées d'acide chlorhydrique.

Les mesures réalisées à l'aide des piles avec diffusion ne peuvent être utilisées pour déterminer l'écart à la fonction hydrogène, à cause du potentiel de diffusion. Dans des solutions où l'électrode de verre possède la fonction hydrogène, on trouve une relation originale entre le potentiel de jonction liquide résiduel et les activités ioniques de HCl.

Les résultats de cette étude sont très encourageants. Ils méritent d'être approfondis par une analyse expérimentale systématique du rôle des anions et des cations dans l'écart à la fonction hydrogène. Cette étude systématique doit également être conduite à l'aide de piles avec transport, pour permettre, en outre, d'obtenir une meilleure connaissance du potentiel de diffusion.

B I B L I O G R A P H I E

(1) H.S. HARNED et B.B. OWEN - "The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions" - Reinhold Publ. Corp. - 3e éd. 1964

(2) H.S. HARNED et L.D. FALLON - J. Am. Chem. Soc., 61 , 2374-7 (1939)

(3) T. SHEDLOVSKY - "Electrolytes" - Int. Symp. Ed. B. PESCE, Pergamon Press - 1962, p 147

(4) G. BAUGHMAN, E. GRUNWALD et G. KOHNSTAM - J. Am. Chem. Soc., 82 , 5801 (1960)

(5) ARNETT et WU - J. Am. Chem. Soc., 82 , 4999 (1960)

(6) H.S. HARNED et B.B. OWEN - référence 1, p 161 et 452

(7) A.L. BACARELLA, A. FINCH et E. GRUNWALD - J. Phys. Chem., 60 , 573 (1956)

(8) G. AKERLOF et O.A. SHORT - J. Am. Chem. Soc., 58 , 1241 (1936)

(9) B.B. OWEN et G.W. WATERS - J. Am. Chem. Soc., 60 , 2371 (1938)

(10) L. PURLEE et G. GRUNWALD - J. Am. Chem. Soc., 79 , 1366 (1957)

(11) J.A. BEATTIE - J. Am. Chem. Soc., 46 , 2211 (1924)

(12) D.A. MAC INNES - "The Principles of Electrochemistry" - Dover Publ. Inc., NEW-YORK, 2e Ed. 1961 p 246

(13) W.H. SMYRL et J. NEWMAN - J. Phys. Chem., 72 , 4660 (1968)

(14) H.S. HARNED et B.B. OWEN - référence 1, chapitre 10

(15) G.N. LEWIS et M. RANDALL - "Thermodynamics" - Mc Graw-Hill Book Co, NEW-YORK 1923

(16) R.G. BATES - "Determination of pH, theory and practice" - Wiley & Sons, 2e Ed. 1964

(17) D.J.G. IVES et G.J. JANZ - "Reference electrodes, theory and practice" Academic Press, 1ère Ed. 1961 , p 75

(18) G. KORTUM - Z. Elektrochem., 48 , 145 (1942)

(19) D.J.G. IVES et G.J. JANZ - référence 17, chapitre 1, p 13-14

(20) M. DOLE - "L'Electrode en Verre" - Dunod 1952 p 18-19

(21) R.G. BATES - référence 16, p 231

(22) G.J. HILLS et D.G.J. IVES - référence 17, p 120-121

(24) R.G. BATES - référence 17, chapitre 5, p 237

(25) (a) H.P. MARSHALL et E. GRUNWALD - J. Chem. Phys. 21 , 2143 (1953)
(b) H.P. MARSHALL et E. GRUNWALD - J. Am. Chem. Soc. 76, 2000 (1954)
(c) H.P. MARSHALL et E. GRUNWALD - J. Am. Chem. Soc. 79, 1372 (1957)
(d) H.P. MARSHALL et E. GRUNWALD - J. Phys. Chem. 67(6), 1364 (1963)
(e) A.F. BUTLER et E.G. GRUNWALD - J. Phys. Chem. 67(11) 2330 (1963)

(26) J.E. BARNEY, W.J. ARGERSINGER Jr. et C.A. REYNOLDS - J. Am. Chem. Soc., 73 , 3785 (1951)

(27) J.H. JONTE et DON S. MARTIN Jr. - J. Am. Chem. Soc., 74 , 2052 (1952)

(28) M.H. LIETZKE et R.W. STOUGHTON - J. Am. Chem. Soc., 79 , 2067 (1957)

(29) G. AKERLOF et W.J. TEARE - J. Am. Chem. Soc., 59 , 1855 (1937)

(30) G.G. MANOV, N.J. DE LOLLIS et S.F. ACREE - J. Res. Natl. Bur. Std., 34 , 115 (1945)

(31) E. BISHOP et R.G. DHANESHWAR - Analyst , 88 , 424 (1963)

(32) A. SHATKAY et A. LERMAN - Anal. Chem., 41 , 514 (1969)

(33) R.D. LANIER - J. Phys. Chem., 69 , 3992 (1965)

(34) G.D. PINCHING et R.G. BATES - J. Res. Natl. Bur. Std., 37 , 311 (1946)

(35) G.J. JANZ - référence 17 , chapitre 4, p 218-20

(36) (a) A.S. BROWN et D.A. MAC INNES - J. Am. Chem. Soc., 57 , 1356 (1935)
(b) T. SHEDLOVSKY et D.A. MAC INNES - J. Am. Chem. Soc., 58,1970(1936)

(37) A.L. AFANASIEV - J. Am. Chem. Soc., 52 , 3477 (1930)
rapporté par JANZ , référence 17, p 207

(38) G.J. JANZ - référence 17, chapitre 4, p 215

(39) A.S. BROWN - J. Am. Chem. Soc., 56 , 646 (1934)

(40) R. MAUGER - Thèse de Doctorat d'Etat (à paraître)

(41) H.S. HARNED et J.O. MORRISON - J. Am. Chem. Soc., 58 , 1908 (1936)
H.S. HARNED et J.O. MORRISON - Am. J. of Science, 161 (1937)
H.S. HARNED et C. CALMON - J. Am. Chem. Soc., 60 , 334 (1938)
H.S. HARNED - " " " " , 60 , 336 (1938)
H.S. HARNED et J.G. DONELSON - " " " " , 60 , 339 (1938)
H.S. HARNED et J.G. DONELSON - " " " " , 60 , 2128 (1938)
H.S. HARNED et C. CALMON - " " " " , 60 , 2130 (1938)
H.S. HARNED, J.G. DONELSON et C. CALMON -" " , 60 , 2133 (1938)
H.S. HARNED, F. WALKER et C. CALMON - " " , 61 , 44 (1939)
H.S. HARNED - " " " " , 61 , 48 (1939)
H.S. HARNED, J.O. MORRISON, F. WALKER, J.D. DONELSON et C. CALMON
J. Am. Chem. Soc., 61 , 49 (1939)

(42) S.S. DANYLUK, G.J. JANZ et H. TANIGUCHI - J. Phys. Chem., 61 , 1679 (1939)

(43) E.L. PURLEE et E. GRUNWALD - J. Phys. Chem., 59 , 1112 (1955)
E.L. PURLEE et E. GRUNWALD - J. Chem. Phys., 27 , 990 (1957)

(44) G.J. HILLS et D.G.J. IVES - référence 17, chapitre 3, p 145-154

(45) R.G. BATES - référence 16, p 264

(46) G. MATTOCK - "pH Measurement and Titration" - Heywood & Co, Ltd - 1961 p 171

(47) G. MARONNY et G. VALENSI - Proc. Hh. Int. Comm. Electrochem., Thermodynamics and Kinetics (Butterworths, LONDRES 1957) p 38

(48) W.J. GELSEMA, C.L. DE LIGNY, A.G. REMIJNSE et H.A. BLIJLEVEN - Rec. Trav. Chim. Pays-Bas , 85(7) , 647 (1966)

(49) H.S. HARNED et B.B. OWEN - référence 1, p 463

(50) P. SOUCHAY - "Thermodynamique Chimique" - Masson , 2e Ed., 1964

(51) R.A. ROBINSON et R.H. STOKES - "Electrolyte Solutions" - Butterworths LONDRES, 2e Ed., 1959 , chapitre 2

(52) M. QUINTIN - "Electrochimie" - Presses Universitaires de France - 1970, p 28-29

(53) J.P. MOREL, P. SEGUELA et J.C. PARIAUD - C.R. Acad. Sci. Fr. 253 , 1326 (1961)
P. SEGUELA - Thèse Ingénieur-Docteur, Clermont-Ferrand (1962)

(54) R.G. BATES - référence 16, (a) p 75 ; (b) p 76 ; (c) p 128

(55) R.G. BATES et E.A. GUGGENHEIM - Pure Appl. Chem., 1 , 163 (1960)

(56) R.G. PICKNETT - Trans. Faraday Soc., 64(4), 1059 (1968)

(57) R.G. BATES, M. PAABO et R.A. ROBINSON - J. Phys. Chem., 67 , 1833 (1963)

(58) (a) R.L. PARKS, H.D. CROCKFORD et S.B. KNIGHT - J. Elisha Mitchell Sci. Soc., 73 , 289 (1957)
(b) C.L. DE LIGNY et P.F.M. LUYKS - Rec. Trav. Chem. Pays-Bas, 77 , 154 (1958)
(c) C.L. DE LIGNY, P.F.M. LUYKS, M. REHBACH et A.A. WIENEKE - Rec. Trav. Chem. Pays-Bas, 79 , 699 (1960)
(d) M. PAABO, R.A. ROBINSON et R.G. BATES - J. Am. Chem. Soc., 87(3) , 415 (1965)
(e) M. WOODHEAD, M. PAABO et R.A. ROBINSON - Anal. Cham., 37(10) , 1291 (1965)
(f) M. PAABO, R.G. BATES et R.A. ROBINSON - J. Phys. Chem., 70(1) , 247 (1966)
(g) Gr. POPA, C. LUCA et O. ENEA - Z. Phys. Chem., 230, 262 (1965)
(h) Gr. POPA, O. ENEA et C. LUCA - " " " , 230, 971 (1965)
(i) Gr. POPA, O. ENEA et C. LUCA - Rev. Roum. Chim., 11, 755 (1966)

(59) W.J. GELSEMA, C.L. DELIGNY et G.F. VISSERMAN - Rec. Trav. Chem. Pays-Bas, 84 , 1129 (1965)

(60) R.G. BATES et G. SCHWARZENBACH - Helv. Chim. Acta, 38 , 699 (1955)

(61) I.N. KOLTHOFF et M.K. Jr. CHANTOONI - Anal. Chem. USA., 39 , 1080 (1967)

(62) J.C. HALLE, R. GABORIAUD et R. SCHAAL - Bull. Soc. Chim. Fr., 5 , 2047 (1970)

(63) (a) L.G. VAN UITERT et C.G. HAAS - J. Am. Chem. Soc., 75 , 451 (1953)
(b) L.G. VAN UITERT, W.C. FERNELIUS et B.E. DOUGLAS - J. Am. Chem. Soc., 75 , 3577 (1953)
(c) L.G. VAN UITERT et W.C. FERNELIUS - J. Am. Chem. Soc., 76 , 5887 (1954)

(64) (a) H.N. IRVING et H.S. ROSSOTTI - J. Chem. Soc., 2904 (1954)
(b) N.C. LI, J.M. WHITE et R.L. YOEST - J. Am. Chem. Soc., 78 , 5218 (1956)
(c) M.K. HARGREAVES et P.J. RICHARDSON - J. Chem. Soc., 3111 (1958)
(d) P.K. GLASCOE et F.A. LONG - J. Phys. Chem., 64 , 188 (1960)
(e) P.S. GENTILE, M. CEFOLA et A.V. CELIANO - J. Phys. Chem., 67 , 1083 (1963)
(f) M. LALOI-DIARD et M. RUBINSTEIN - Bull. Soc. Chim. Fr. 310 (1965)
(g) H.M. IRVING, M.G. MILES et L.D. PETIT - Anal. Chim. Acta, 38 , 475 (1967)
(h) H.M.N.H. IRVING et U.S. MAHNOT - J. Inorg. Nucl. Chem., 30 , 1215 (1968)

(65) (a) C.L. DE LIGNY - Chem. Weekblad , 62 , 381 (1966)
(b) W.J. GELSEMA, C.L. DE LIGNY et H.A. BLIJLEVEN - Rec. Trav. Chem. Pays-Bas, 86(9) , 852 (1967)
(c) M. ALFENAAR - Ned. Chem. Ind., 9(10) , 186 (1967)

(66) C.L. DE LIGNY et M. REHBACH - Rec. Trav. Chem. Pays-Bas, 79 , 727 (1960)

(67) M. ALFENAAR et C.L. DE LIGNY - Rec. Trav. Chem., 86(11) , 1185 (1967)

(68) (a) G. DOUHERET - Bull. Soc. Chim., 4 , 1412 (1967)
(b) G. DOUHERET - Bull. Soc. Chim., 2 , 513 (1968)
(c) G. DOUHERET - Bull. Soc. Chim., 8 , 3122 (1968)

(69) W.J. GELSEMA, C.L. DE LIGNY, A.G. REMIJNSE et H.A. BLIJLEVEN - Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 85(7) , 647 (1966)

(70) G. GUTBEZAHL et E. GRUNWALD - J. Am. Chem. Soc., 75 , 565 (1953)

(71) H.S. DUNSMORE et J.C. SPEAKMAN - Trans. Faraday Soc., 50 , 236 (1954)

(72) R. REYNAUD - C.R. Acad. Sci. Fr., 269(14) , 777 (1969)
F. LESQUIBE et F. REYNAUD - C.R. Acad. Sci. Fr., 271(19) , 1193 (1970)

(73) H.S. HARNED et B.B. OWEN - référence 1, p 651

(74) H.S. HARNED et B.B. OWEN - référence 1, appendice.

(75) H.S. HARNED et B.B. OWEN - référence 1, p 600

(76) G. AKERLOF, J.W. TEARE et H.E. TURCK - J. Am. Chem. Soc., 59 , 1916 (1937)

(77) "Handbook of Chemistry and Physics", 44e Ed. Chemical Rubber Publishing Co., p 1660

(78) M. SAMEJIMA - Yakugaku Zasshi , 80 , 1706 (1960)

(79) R. LEVINE et J.K. SNEED - J. Am. Chem. Soc., 73 , 5614 (1951)

(80) R. MAUGER - Diplôme d'Etudes Supérieures, RABAT 1966

(81) R.A. ROBINSON et R.H. STOKES - référence 51 , p 521

(82) (a) C.W. DAVIES, H.W. JONES et C.B. MONK - Trans. Faraday Soc., 48 , 921 (1952)
(b) V.S.K. NAIR et G.H. NANCOLLAS - J. Chem. Soc., 4144 (1958)
(c) V.S.K. NAIR - J. Inorg. Chem., 27 , 1435 (1965)

(83) (a) W.J. HAMER - J. Am. Chem. Soc., 56 , 860 (1932)
(b) A.V. PAMFILOV et A.L. AGAFONOVA - Zh. Fiz. Khim., 24 , 1147 (1950)
(c) R.G. BATES - J. Res. Nat. Bur. Srd., 47(3), 127 (1951)
(d) E.J. KING et G.W. KING - J. Am. Chem. Soc., 74 , 1212 (1952)
(e) A.K. COVINGTON, J.V. DOBSON et Lord WYNNE-JONES - Trans. Faraday Soc., 61 , 2057 (1965)

(84) H.S. HARNED et B.B. OWEN - référence 1, p 591

(85) E.A. GUGGENHEIM - Trans. Faraday Soc., 62(10) , 2750 (1966)

(86) H.S. FRANK - J. Phys. Chem., 67(7) , 1554 (1963)

(87) F.J.C. ROSSOTTI et H. ROSSOTTI - "The Determination of Stability Constants" - Mac Graw Hill Book Comp. Inc. , 1961 , p 28

(88) (a) A.K. COVINGTON et J.E. PRUE - J. Chem. Soc., 3696 (1955)
(b) A.K. COVINGTON et J.E. PRUE - " " " , 3701 (1955)
(c) A.K. COVINGTON - J. Chem. Soc., 4441 (1960)

(89) "Glass Electrodes for Hydrogen and others Cations, Principles and Practice" - Ed. G. EISENMAN, Marcel Dekker Inc., NEW-YORK (1967)

(90) A. BUDD - Chim. Anal., 6 , 52 (1964)

(91) L.W. PRICE - Lab. Pract., 15(11) , 1245 (1966)

(92) W.H. ZACHARIASEN - J. Am. Chem. Soc., 54 , 3841 (1932

(93) B.E. WARREN - Z. Krist., 86 , 349 (1933)
B.E. WARREN - J. Appl. Phys., 8 , 645 (1937)
B.E. WARREN et J. BISCOE - J. Am. Ceram. Soc., 21 , 49, 287 (1938)
B.E. WARREN - Chem. Rev., 26 , 237 (1940)

(94) G.A. PERLEY - Anal. Chem., 21 , 394 (1949)

(95) J.M. STEVELS - "Progress in the Theory of Physical Properties of Glass" - Elsevier, NEW-YORK 1948 - introduction

(96) J.E. STANWORTH - "Physical Properties of Glass" - Oxford Univ. Press. LONDRES 1950 - chapitre 2

(97) A.E. OWEN - "Progress in Ceramic Science" - vol. 3. Ed. J.E. BURKE Pergamon Press, NEW-YORK 1963 - p 77-196

(98) L. HOLLAND - "The Properties of Glass Surfaces" - Chapman and Hall, LONDRES , 2e Ed. 1966 - introduction

(99) L. HOLLAND - "The Properties of Glass Surfaces" - Chapman and Hall, LONDRES, 2e Ed. 1966 - chapitre 3

(100) S.B. ELLIS et S.J. KIEHL - J. Am. Chem. Soc., 57 , 2139 (1935)

(101) F.Y. WANG et F.V. TOOLEY - J. Am. Ceram. Soc., 41 , 467 (1958)

(102) J. ENSS - Glastech. Ber., 5 , 449 (1928)

(103) M. FULDA - Sprechsaal., 62 , 653,769, 789, 810, 831 (1927)

(104) I.R. BEATTIE - Trans. Faraday Soc., 49 , 1059 (1953)

(105) F.Y. WANG et F.V. TOOLEY - J. Am. Ceram. Soc., 41 , 521 (1958)

(106) (a) M.A. RANA et R.W. DOUGLAS - Phys. Chem. Glasses 2 , 179 (1961)
(b) M.A. RANA et R.W. DOUGLAS - " " " 2 , 196 (1961)

(107) J.O. ISARD - référence 89, chapitre 2, p 59

(108) F. HABER et Z. KLEMENSIEWICZ - Z. Physik Chem., 67 , 385 (1909)

(109) W.S. HUGHES - J. Chem. Soc., 491 (1928)

(110) D. HUBBARD, G.W. CLEEK et G.F. RYNDERS - J. Res. Natl. Bur. Std., 44 , 247 (1950)

(111) Z. BOKSAY, G. BOUQUET et S. DOBOS - Phys. and Chem. Glass., 8(4) , 140 (1967)

(112) L. ZAGAR et L. SCHILLMOLLER - Glastech. Ber., 33 , 117 (1960)

(113) R.V. ADAMS - Thèse (SHEFFIELD) (1960), rapportée par la réf. 105b)

(114) R.G. BATES - référence 16, p 249

(115) S.M. BUDD - Phys. and Chem. Glasses, 2 , 111 (1961)

(116) J.O. ISARD - référence 89, chapitre 2, p 52

(117) V.S. MOLCHANOV - "Electrical Properties and Structure of Glass" - Ed. O.V. MAZURIN, vol. 4, Consultants Bureau NEW-YORK 1965 - p 157

(118) D. HUBBARD, E.H. HAMILTON et A.N. FINN - J. Res. Natl. Bur. Std., 22 , 339 (1939)

(119) K. SCHWABE et G. GLOCKNER - Z. Elektrochem., 59 , 504 (1955)

(120) K. SCHWABE, H. DAHMS, Q. NGUYEN et G. HOFFMAN - Z. Elektrochem., 66 , 304 (1962)

(121) N.A. IZMAILOY et A.G. VASILEV - Zh. Fiz. Khim., 29 , 1866, 2145 (1955)

(122) R.G. BATES - référence 17, chapitre 5, p 254

(123) K. SCHWABE et H. DAHMS - Monatsber. Deut. Akad. Wiss. BERLIN , 1 , 279 (1959)

(124) Y. ADDA et J. PHILIBERT - "La diffusion dans les Solides" - Presses Universitaires de France 1966, tome II, chapitre XVIII

(125) K. COMPAAN et Y. HAVEN - Proc. International Conference on Reactivity in Solids, p 255, MADRID (avril1956)

(126) R.H. DOREMUS - "Ion Exchange" - Ed. J.A. MARINSKY, vol. 2, 1969, chapitre I, p 28

(127) D.A. MAC INNES et D. BELCHER - J. Am. Chem. Soc., 53 , 3315 (1931)

(128) E.L. ECKFELDT et G.A. PERLEY - J. Electrochem. Soc., 93(2), 37(1951)

(129) (a) R.P. BUCK - J. Elektroanal. Chem., 18 , 363 (1968)
(b) R.P. BUCK - " " " ., 18 , 381 (1968)
(c) R.P. BUCK et I. KRULL - " " ., 18 , 387 (1968)

(130) L. KRATZ - Z. Elektrochem., 49 , 474 (1943)

(131) J.O. ISARD - référence 89, chapitre 2, p 56

(132) J.M. STEVELS - Philips Techn. Rev., 13 , 360 (1952)
J.M. STEVELS - "Handbuch der Physik", vol. XX , chapitre 3 , Springer-Verlag , BERLIN (1957)

(133) R.J. CHARLES - J. Appl. Phys., 32 , 1115 (1961)

(134) R.G. BATES - référence 17 , chapitre 5, p 253

(135) M.J.D. BRAND et G.A. RECHNITZ - Anal. Chem., 41, 1788 (1969)

(136) B. LENGYEL et S. DOBOS - Proceedings of the Sexth Conference on the Silicate Industry p 279 BUDAPEST (1961)
B. LENGYEL et B. CSAKVARI - Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 50 , 119 (1966)

(137) G. EISENMAN - référence 89, chapitre 5, p 171

(138) B.P. NICOLSKY, M.M. SHULTZ, A.A. BELIJUSTIN et A.A. LEV - référence 89, chapitre 6 , p 197

(139) M. CREMER - Z. Biol., 47 , 562 (1906)

(140) L. KRATZ - Glastech. Ber., 35 (1950)
L. KRATZ - "Die Glaselektrode und ihre" - Verlag von Dr. D. STEINKOPFF , FRANKFURT-am-Main (1950)

(141) B.V. LENGYEL - Z. Physik. Chem. Leipzig, 153A , 425 (1931)

(142) B.P. NICOLSKY - Acta Physicochim. U.R.S.S., 7 , 597 (1937)

(143) B.P. NICOLSKY et J.A. TOLMACHEVA - Zh. Fiz. Khim., 10 , 513 (1937)

(144) B.P. NICOLSKY et M.M. SHULTZ - Zh. Fiz. Khim., 36 , 1327 (1962)

(145) H.J.C. TENDELOO - Discussions Faraday Soc., 1 , 293 (1947)

(146) F.G. DONNAN - Chem. Revs., 1 , 73 (1925)

(147) M. NAGASAWA et Y. KOTABAKE - J. Phys. Chem., 56 , 1017 (1952)

(148) R. LITTLEWOOD - Electrochim. Acta., 3 , 270 (1961)

(149) K.H. STERN - J. Phys. Chem., 67 , 893 (1963)
K.H. STERN et J.A. STIFF - J. Electrochem. Soc., 111 ,893 (1964)
K.H. STERN et J.E. MEADOR - J. Res. Natl. Bur. Std., A 69, 553 (1965)
K.H. STERN - Chem. Rev., 66 , 355 (1966)

(150) G. KARREMAN et G. EISENMAN - Bull. Math. Biophysics, 24 , 413 (1962)

(151) F. CONTI et G. EISENMAN - Biophys. J., 5 , 247 (1965)

(152) F. CONTI et G. EISENMAN - Biophys. J., 5 , 511 (1965)

(153) T. TEORELL - Proc. Soc. Exp. Biol. Med., 33 , 282 (1935)
T. TEORELL - Proc. Natl. Acad. Sci., 21 , 152 (1935)
T. TEORELL - Trans.Faraday Soc., 33 , 1086 (1937)
T. TEORELL - Z. Elektrochem., 55 , 460 (1951)
T. TEORELL - "Progress in Biophysics and Biophysical Chemistry" - Ed. J.A.V. BUTLER et J.T. RANDALL, Vol. 3, - Pergamon NEW-YORK, 1953

(154) F. HELFFERICH - Discussions Faraday Soc., 21 , 83 (1956)
F. HELFFERICH - "Ion Exchange" - Mac Graw-Hill, NEW-YORK, 1962

(155) D. MAC KAY et P. MEARES - Kolloid-Z., 171 , 139 (1960)

(156) G. EISENMAN - "Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation"- Ed. CN. REILLEY , vol. 4 (p 213-369), p 306

(157) G. EISENMAN, J. SANDBLOM et J.L. WALKER Jr., Science, 155 , 965 (1967)

(158) G. EISENMAN - Biophys. J., 2 , part 2, 259 (1962)

(159) N. LUNDQUIST - Acta Chim. Scand., 9 , 595 (1955)

(160) B. LENGYEL, B. CZAKVARI et J. TOPERCZER - Acta Chim. Hung. 45 , 177 (1965)

(161) B. CZAKVARI, S. DOBOS et M. PEKARI-KEREPESI - Acta Chim. Hung., 48 , 1 (1966)

(162) B. LENGYEL, B. CZAKVARI et Z. BOKSAY - Acta Chim. Hung. 25 , 225 (1960)

(163) R. DOREMUS - référence 26 , chapitre I, p 13 et 39

(164) K. SCHWABE et H. DAHMS - Z. Elektrochem., 65 , 518 (1961)

(165) B.P. NICOLSKY - Zh. Fiz. Khim., 27 , 724 (1953)

(166) B.P. NICOLSKY et M.M.SCHULTZ - Zh. Fiz. Khim., 34 , 1327 (1962)

(167) B.P. NICOLSKY et M.M.SCHULTZ - Vestn. Leningr. Univ., 4 , 73 (1963)

(168) B.P. NICOLSKY, M.M. SCHULTZ, A.A. BELIJUSTIN et A.A. LEV référence 89, chapitre 6 , p 175 et 217-8

(169) B. LENGYEL et B. CZAKVARI - Chem. App. 93(19) , 763 (1969)

(170) R.H. DOREMUS - référence 126, chapitre I , p 24

(171) R.H. DOREMUS - référence 89 , chapitre 4 , p 129-130

(172) R.H. DOREMUS - référence 89 , chapitre 4 , (a) p 111-2

(173) R.H. DOREMUS - J. Phys. Chem., 72(8) , 2877 (1968)

(174) Th. F. TADROS et J. LYKLEMA - J. Electroanal. Chem., 22(1) , 9 (1969)

(175) S. OKADA, T. NISHI et H. TAKAHASHI - Kôgyô Kagaku Zasshi, 61 , 840 (1958)

(176) M.W. GEERLINGS - "Plant and Process Dynamic Characteristics" - Proc. Conf. Soc. Instrum. Techn., Butterworth, LONDRES 1957 , p 101

(177) H. KRAMERS - Trans. Soc. Instrum. Tech., 8 , 144 (1956)

(178) G.A. RECHNITZ - référence 89 , chapitre 12

(179) G.A. RECHNITZ et G.C. KUGLER - Anal. Chem., 39(14), 1682 (1967)

(180) G. JOHANSSON et K. NORBERG - J. Electroanal. Chem., 18 , 239 (1968)

(181) M.J.D. BRAND et G.A. RECHNITZ - Anal. Chem., 42(13) , 1659 (1970)

(182) J.O. ISARD - référence 89 , chapitre 2 , p 69

(183) W.H. BECK et W.F.K. WYNNE-JONES - J. Chem. Phys., 49 C 97 (1952)

(184) A. DISTECHE et M. DUBUISSON - Rev. Sci. Instr., 25 , 869 (1954)
A. DISTECHE - Mem. Acad. Belg. Ser., 2 , 32 , 1 (1960)

(185) G. MATTOCK - référence 46 , p 116-9

(186) M.J.D. BRAND et G.A. RECHNITZ - Anal. Chem. 41 , 1788 (1969)

(187) G.A. RECHNITZ et H.F. HAMEKA - Z. Anal. Chem. 214, 252 (1965)

(188) H.S. HARNED et W.J. HAMER - J. Am. Chem. Soc., 55 , 2194 (1933)

(189) H.S. HARNED - J. Am. Chem. Soc., 57 , 1865 (1935)

(190) H.S. HARNED et A.B. GANCY - J. Phys. Chem., 62 , 627 (1958)

(191) H.S. HARNED - J. Phys. Chem., 63 , 1299 (1959)

(192) H.S. HARNED - J. Phys. Chem., 64 , 112 (1960)

(193) H.S. HARNED et B.B. OWEN - référence 5, chapitre 14 , p 620-1

(194) W.H. BECK, J. CAUDLE, A.K. COVINGTON et W.F.K. WYNNE-JONES - Proc. Chem. Soc., 110 (1963)

(195) J.A. RIDDICK - Ann. N.Y. Acad. Sci., 92 , 357 (1961)

(196) G.J. JANZ - référence 21 , chapitre 4 , p 217

(197) G. MATTOCK - référence 46 , p 102

(198) J.P. MOREL, P. SEGUELA et J.C. PARIAUD - C.R. Acad. Sci. Paris , 253 , 1326 (1961)

(199) R.G. BATES - référence 20 , p 291

(200) A.E. BOTTOM et A.K. COVINGTON - J. Electroanal. Chem., 24 , 251 (1970) .

A P P E N D I C E S

A P P E N D I C E 1

POTENTIEL DE JONCTION LIQUIDE ENTRE DEUX PHASES LIQUIDES EN MILIEUX SOLVANTS IDENTIQUES OU DIFFERENTS

Application au cas particulier où l'une des phases liquides est une solution aqueuse saturée de chlorure de potassium

Les mesures de pH nécessitent la comparaison des f.e.m. de deux piles avec transport :

$Pt-H_2$	solution étalon E	:	pont salin	électrode de référence
$Pt-H_2$	solution inconnue X	:	pont salin	électrode de référence

Si Ej_E et Ej_X sont les potentiels de diffusion qui s'établissent aux interfaces solution E:pont salin et solution X:pont salin, la différence des f.e.m. E_X-E_E fait apparaître Ej_X-Ej_E que l'on appelle potentiel de jonction liquide résiduel. Sa valeur est nécessaire à l'interprétation des mesures de E_X-E_E.

La nature du pont salin, en général KCl saturé ou KCl 3,5N, est l'un des facteurs qui fait varier Ej. Etant donné que nous avons utilisé des électrodes au calomel à pont de KCl saturé, nous ne traiterons que ce cas, qui est aussi le plus courant. Par ailleurs, le remplacement du pont KCl saturé par KCl 3,5N ne modifie pas la valeur de E_E-E_X, à la précision des mesures (A1).

1. Facteurs qui influencent la valeur du potentiel de diffusion.

L'expression du potentiel de jonction liquide Ej a été déduite de celle de la f.e.m. des piles avec transport :

$$Ej = -\frac{RT}{F}\sum_i \int_1^2 \frac{T_i}{Z_i}\, dLoga_i \qquad \text{-A1.1-}$$

Elle se décompose en deux termes, à l'aide de $a_i = m\gamma_i$. Le premier représente le potentiel de diffusion idéal Ej_m :

$$Ej_m = -\frac{RT}{F}\sum_i \int_1^2 \frac{T_i}{Z_i}\, dLogm_i \qquad \text{-A1.2-}$$

et le second le potentiel de diffusion non idéal :

$$Ej_\gamma = -\frac{RT}{F}\sum_i \int_1^2 \frac{T_i}{Z_i}\, dLog\gamma_i \qquad \text{-A1.3-}$$

Ej est donc une fonction des nombres de transport T_i, de la valence Z_i et de l'activité a_i des ions dans les couches de transition qui s'établissent à l'interface liquide liquide.

Le calcul de Ej à partir de l'équation -A1.1- nécessite la connaissance de la distribution des concentrations ioniques et celle des coefficients d'activité ioniques dans les couches de transition. Un état stationnaire de diffusion, caractérisé par une distribution ionique bien définie conduit à une valeur constante du potentiel de diffusion. Suivant la façon dont la jonction est réalisée en pratique, différents états stationnaires peuvent être obtenus. Par conséquent, la valeur de Ej dépend non seulement de la composition (c'est-à-dire la nature, la concentration et le milieu solvant) des solutions d'électrolytes que l'on met en contact, mais aussi de la distribution des ions dans les couches de transition (également appelée profil de concentration ou structure physique de la jonction), elle même caractéristique de la réalisation pratique de la jonction. Cependant, dans le cas de jonction $AY(m_1):AY(m_2)$, entre électrolytes de même nature et de concentrations différentes, Ej s'est montré indépendant de ce dernier facteur (A2). MAC INNES (A3) explique ce résultat expérimental par le fait que T_i et a_i sont tous deux uniquement fonction de la concentration et BEATTIE (A4) trouve que quatre variables température, pression, m_1 et m_2 suffisent en effet à déterminer la f.e.m. de la pile correspondante.

Les profils de concentration dans les couches de transition sont connus dans quelques cas de jonction à structure simple. Le calcul de Ej est alors effectué en estimant les valeurs de γ_i à l'aide d'une hypothèse extrathermodynamique, ou en prenant $\gamma_i=1$ (solutions idéales). Dans ce dernier cas, cela revient à calculer uniquement Ej_m.

Nous allons étudier l'influence des deux facteurs dont dépend Ej sur la valeur de ce dernier. Quand le calcul de Ej est possible, nous comparerons les valeurs calculées ; sinon, nous ferons appel aux résultats expérimentaux, c'est-à-dire aux mesures de f.e.m. de piles avec transport.

2. Potentiel de jonction liquide entre deux phases liquides dans le même solvant.

A/ Influence de la structure physique de la jonction.

a) Les différents modèles de distribution ionique dans les couches de transition

GUGGENHEIM (A5) a classé les jonctions en quatre modèles de profils de concentration. La caractéristique commune de ces modèles est d'avoir une distribution ionique bien définie, comme le montre la stabilité des mesures de f.e.m. de piles avec diffusion correspondantes. Trois de ces jonctions sont de type statique, la dernière est de type dynamique.

- La jonction dite "à mélange continu" est difficile à réaliser expérimentalement, mais c'est le modèle mathématique le plus simple. La distribution des concentrations ioniques dans les couches de transition est une combinaison linéaire des concentrations des solutions extrêmes.

- La jonction à diffusion constante est également difficile à réaliser en pratique. Elle nécessite un dispositif qui renouvelle continuellement les solutions de part et d'autre d'une membrane, contraignant les couches de transition à la seule épaisseur de la membrane. Le calcul des profils de concentration a été réalisé par PLANCK (A6) par méthode cinétique.

- La jonction à diffusion libre est celle que l'on réalise en amenant doucement en contact les solutions d'électrolytes dans un tube de verre vertical de section constante. Il se forme une zone de transition par interdiffusion dont l'épaisseur croît comme la racine carrée du temps. Le potentiel de jonction

liquide est cependant stable et indépendant du temps pendant de longues périodes. Le calcul des profils de concentration peut être effectué.

- La jonction avec écoulement est obtenue en amenant au contact l'un de l'autre deux flux de solutions qui s'écoulent ensuite côte à côte dans un tube horizontal. Le potentiel de diffusion est stable quand la vitesse des flux dépasse un seuil critique (A7) et reste inférieure à la valeur provoquant une turbulence des flux. Le calcul des profils de concentration n'a jamais été réalisé.

Tous les dispositifs expérimentaux de jonction qui ne relèvent pas de l'un de ces quatre modèles, sont groupés sous le nom de "jonctions à diffusion de type indéfini". La diffusion n'étant pas bien définie, le potentiel de diffusion qui s'établit est en général moins stable et les mesures correspondantes moins reproductibles. Les dispositifs commerciaux appartiennent à ce type de jonction. Ils permettent un écoulement d'une solution dans l'autre, restreint par interposition d'une substance poreuse ou par réduction de l'orifice d'écoulement. Les jonctions formées à l'extrémité d'un tube capillaire plongeant dans une solution donnent lieu à une interdiffusion dans des directions mal définies et appartiennent aussi à ce groupe.

Les trois modèles statiques de jonction à diffusion définie, pour lesquels le calcul des profils de concentration est possible, ont permis le calcul de Ej au prix de certaines hypothèses.

b) Calculs du potentiel de diffusion à l'aide des modèles

Le modèle à mélange continu a été proposé et mis en application par HENDERSON (A8), en supposant les nombres de transport constants et égaux à leur valeur de dilution infinie. L'équation obtenue est bien connue :

$$Ej_m = \frac{RT}{F} \frac{(U_1-V_1) - (U_2-V_2)}{(U'_1+V'_1) - (U'_2+V'_2)} \operatorname{Log} \frac{U'_1+V'_1}{U'_2+V'_2} \qquad \text{-A1.4-}$$

U et V sont les mobilités à dilution infinie des cations et des anions, égales à $\Sigma_i C_i \lambda_i^0$ (C_i en équivalents.g par litre et λ_i^0 conductibilité équivalente limite). U' et V' représentent $\Sigma_i C_i \lambda_i |Z_i|$ (Z_i : valence de l'ion i). LEWIS et SARGENT (A9) ont modifié cette équation par voie empirique, en remplaçant les conductibilités équivalentes limites par celles à concentration finie. L'équation d'HENDERSON a également été retouchée par AIROLA (A10). Les jonctions "de force ionique constante" (dont

les solutions de part et d'autre de l'interface ont la même force ionique) sont généralement traitées à l'aide de ce modèle (A11).

Le modèle à diffusion contrainte, dû à PLANCK, lui a permis de calculer Ej_m dans le cas d'ions monovalents dont la mobilité est supposée indépendante de la concentration (A6). L'équation de PLANCK est identique à celle d'HENDERSON uniquement quand la jonction est du type AY(m):BY(m) (A3). SILLEN a redémontré cette équation par des méthodes plus modernes (A12). BASS (A13) reprend la méthode de PLANCK en remplaçant l'équation d'électroneutralité par celle de POISSON à l'intérieur de la jonction.

Les équations obtenues par les auteurs cités ci-dessus ne concernent que Ej_m. On a souvent assimilé Ej à Ej_m. Le terme non idéal Ej_γ représente probablement une faible partie de Ej dans les cas usuels de jonctions KCl saturé:solution tampon de pH moyen (A14). Il peut cependant n'être pas négligeable dans d'autres cas (A15) : HAMER (A14) l'évalue au tiers de Ej, à l'aide d'une méthode d'intégration graphique proposée par HARNED (A15), dans le cas de jonctions KCl saturé:HCl(m<1).

Le modèle à diffusion libre a été discuté par TAYLOR (A16) et GUGGENHEIM (A17). Les profils de concentration sont toujours calculés en supposant que la zone de diffusion a une symétrie cylindrique (c'est-à-dire que les gradients de concentration sont parallèles à l'axe du tube cylindrique). Les équations de la thermodynamique des processus irréversibles et les facilités des calculateurs électroniques ont permis à HAFEMAN (A18), SMYRL et NEWMAN (A19), et HICKMAN (A20), d'effectuer le calcul de Ej de jonctions simples telles que NaCl(C_1):NaCl(C_2) et NaCl 0,1M:KCl 0,1M etc.. Les coefficients d'activités ont été évalués en fonction de la force ionique à l'aide d'équations empiriques.

Il apparaît nettement qu'aucun modèle de diffusion n'a pu être traité sans faire appel à des hypothèses supplémentaires, et ceci même pour calculer les profils de concentration (exception faite pour le modèle d'HENDERSON). Nous voulons connaître l'influence du modèle sur la valeur de Ej, mais il est difficile d'apprécier la contribution des hypothèses faites par différents auteurs aux valeurs de Ej calculées, et de faire la part de ce qui est réellement dû au choix du modèle. Seuls les travaux de MAC INNES-LONGSWORTH (A21) et surtout de SMYRL-NEWMAN qui appliquent les mêmes hypothèses à des modèles différents, nous ont paru susceptibles d'être analysés.

c) Influence du modèle de diffusion sur la valeur de Ej de jonctions HCl(C_1):KCl(C_2)

- Diffusion de type défini

MAC INNES et LONGSWORTH ont proposé, pour déterminer

Ej, une méthode d'intégration graphique qui utilise des données expérimentales relatives aux coefficients d'activité et aux nombres de transport. Ce procédé n'a aucun intérêt pour le calcul de nouvelles jonctions, car il nécessite au préalable la détermination de grandeurs expérimentales. Il permet cependant une comparaison des modèles de jonction à mélange continu et à diffusion libre, malheureusement limitée au cas de HCl 0,1M : KCl 0,1M . L'écart calculé est assez faible (0,38mv).

Les résultats de SMYRL et NEWMAN sont plus complets. Ils concernent des solutions suffisamment diluées pour négliger les interactions des ions diffusant entre eux. Nous nous sommes intéressés aux jonctions $HCl(C_1) : KCl(C_2)$. Des valeurs de $\Delta\Phi = Ej + RT/F \; Log(y_{Cl^-})_1/(y_{Cl^-})_2$, ont été calculées à l'aide des modèles de diffusion à mélange continu, contrainte et libre (tableau A1-1). y_i est un coefficient d'activité ionique molaire.

TABLEAU A1-1 Jonctions $HCl(C_1) : KCl(C_2)$

Valeurs de $Ej + \frac{RT}{F} Log \frac{(y_{Cl^-})_1}{(y_{Cl^-})_2}$, en mV (A19)

C_1 (moles/l)	C_2 (moles/l)	$\frac{C_2}{C_1}$	mélange continu 1	diffusion contrainte 2	diffusion libre 3	Différence 1 - 2	1 - 3	2 - 3
0,01	0,1	10	- 14,04	- 14,99	- 15,91	+0,95	+1,87	+0,92
0,02	0,01	0,5	- 33,75	- 32,65	- 33,50	-1,10	-0,25	+0,85
"	0,05	2,5	- 20,23	- 21,09	- 20,70	+0,86	+0,47	-0,39
"	0,1	5	- 16,84	- 17,89	- 18,02	+1,05	-1,18	+0,13
0,1	0,1	1	- 27,47	- 27,45	- 27,31	-0,02	-0,16	-0,14
"	0,2	2	- 22,31	- 23,03	- 22,58	+0,72	+0,27	-0,45
0,2	0,2	1	- 28,09	- 28,04	- 27,92	-0,05	-0,17	-0,12

L'écart entre les valeurs de $\Delta\Phi$ est inférieur à 0,20mv quand $C_1 = C_2$. Lorsque C_1 est différent de C_2, les écarts sont plus grands, de l'ordre de 1-2mv. Etant donné qu'ils sont les plus importants quand $C_1/C_2 = 10$, il est possible que le potentiel de diffusion de $HCl(m) : KCl$ saturé soit particulièrement influencé par la distribution ionique dans les couches de transition. (*)

(*) Ce tableau montre aussi que la valeur absolue du potentiel de jonction liquide diminue quand la concentration en KCl augmente par rapport à celle de HCl. Ce fait, déjà observé expérimentalement est à l'origine de la préférence accordée à KCl saturé comme constituant du pont salin.

On est souvent conduit à comparer entre eux deux potentiels de diffusion, tels que $Ej_{X'}$ et Ej_{X} correspondant aux jonctions solution R:solution X' et solution R:solution X (cf. potentiel de jonction liquide résiduel). Nous avons calculé des valeurs de $\Delta\Phi_{X'}$, $-\Delta\Phi_{X}$, à l'aide des nombres du tableau A1-1 dans le cas des différents modèles (tableau A1-2).

TABLEAU A1-2 Valeurs de $|\Delta\Phi_{X'}, -\Delta\Phi_{X}|$ en mv

$\Delta\Phi_{X'}$: solution R:solution X'

$\Delta\Phi_{X}$: solution R:solution X

$$\Delta\Phi_{X \text{ ou } X'} = Ej_{X \text{ ou } X'} + \frac{RT}{F} \text{Log} \frac{(y_{Cl^-})_R}{(y_{Cl^-})_{X \text{ ou } X'}}$$

Solutions			mélange continu	diffusion contrainte	diffusion libre
R	X	X'			
HCl 0.02	KCl 0.01	KCl 0.05	13,52	11,56	12,80
		KCl 0.1	16,91	14,76	15,48
HCl 0.1	KCl 0.1	KCl 0.2	5,16	4,42	4,73
KCl 0.1	HCl 0.01	HCl 0.02	2,80	2,90	2,11
		HCl 0.1	13,43	12,46	11,40
KCl 0.2	HCl 0.1	HCl 0.2	5,78	5,01	5,34

Nous constatons, en comparant les valeurs d'une même ligne, que les différences $Ej_{X'}$, $-Ej_{X}$ (ou potentiel de jonction liquide résiduel) dépendent du choix du modèle, comme Ej_{X} et $Ej_{X'}$.

- Diffusion de type indéfini

Dans le cas de jonctions à diffusion de type indéfini, il ne s'établit pas d'état stationnaire de diffusion et le potentiel de diffusion, par ailleurs non calculable, varie au cours du temps. Il n'est pas possible de prévoir la valeur moyenne de Ej correspondant à chaque dispositif expérimental de ce type. L'hypothèse que ces valeurs se trouvent comprises dans les limites de celles obtenues dans les cas de diffusion définie (A22) nous semble tout-à-fait gratuite.

- Méthode de PICKNETT

Les calculs de Ej que nous avons rapportés concernaient des jonctions entre solutions diluées. PICKNETT (A23) propose une méthode de détermination du potentiel de diffusion d'interfaces KCl saturé : solution X qui ne nécessite pas de modèle de distribution ionique. Il nous semble cependant que l'auteur utilise implicitement le modèle de distribution à mélange continu ; les résultats diffèrent de ceux de HENDERSON parce que les hypothèses concernant les coefficients d'activité ne sont pas les mêmes. Nous justifions notre point de vue ci-dessous.

Soit une jonction KCl saturé : solution X diluée, dont le potentiel a une valeur déterminée Ej. PICKNETT imagine d'ajouter de petites quantités de KCl à la solution X ; chaque addition de KCl provoque une variation dN de la concentration de KCl dans la solution X et par conséquent une variation dEj du potentiel de jonction liquide, telle que

$$-\frac{dEj}{dN} = \frac{RT}{F} \sum_i \frac{t_i}{Z_i a_i} \frac{da_i}{dN}$$

L'intégration graphique du membre de droite, quand N varie de 0 à la concentration N_s (saturation en KCl), nécessite les valeurs des activités ioniques dans la solution X après chaque addition de KCl. Cette solution est homogène et les coefficients d'activités ioniques sont calculés à l'aide d'une représentation de DEBYE et HUCKEL. Les nombres de transports étant pris égaux à leur valeur à dilution infinie, ce qu'a fait HENDERSON, l'intégration graphique du membre de droite est réalisable. Celle du membre de gauche conduit à Ej_{NS} (de KCl saturé : solution X saturée en KCl) moins Ej (KCl saturé : solution X) . Ej_{NS} est nul en supposant la concentration de X négligeable devant celle de KCl saturé (hypothèse de NERNST) ; il reste la valeur de Ej.

Représentons par A la jonction dont on veut calculer le potentiel de diffusion, et par B la jonction finale de PICKNETT :

KCl saturé : I	solution X : II	(A)
KCl saturé : I	solution X saturée en KCl : III	(B)

Le calcul de Ej_A est usuellement tenté en intégrant entre les solutions I et II et nécessite la connaissance de la distribution ionique de I à II. Nous interprétons la méthode de PICKNETT comme une intégration de A à B. Au cours de cette intégration, la solution I reste identique, la composition de la solution entre II et III

varie progressivement et uniformément de celle de II à celle de III, et la distribution ionique entre I et la solution opposée à I reste celle de I-II. Il nous semble que cette méthode revient à utiliser le modèle de distribution à mélange continu entre les solutions II et III.

d) Vérification expérimentale de l'influence du modèle de distribution ionique sur la valeur de Ej

- Diffusion de type défini

A notre connaissance peu d'auteurs se sont préoccupés de vérifier expérimentalement l'influence du dispositif de jonction sur la f.e.m. d'une pile avec transport, en maintenant par ailleurs la composition des solutions constante. Cela est probablement dû au fait que seulement deux des modèles avec diffusion définie sont commodes à réaliser (avec écoulement, et à diffusion libre).

GUGGENHEIM et UNMARCK (A24) ont trouvé des différences maximales de 0,15mv entre les modèles à diffusion libre et à mélange continu, appliqués à des jonctions RCl 0.1N:R'Cl 0.1N (où R et R' sont H^+, Li^+ ou K^+). Rappelons que SMYRL et NEWMAN ont obtenu 0,16mv et MAC INNES-LONGSWORTH 0,38 mv, par calcul dans le cas de HCl 0.1N:KCl 0.1N. Une différence entre les jonctions statique et dynamique a été mise en évidence par FERGUSON et coll. (A25). Ces quelques données ne permettent pas de discussion.

- Diffusion de type indéfini

GELSEMA, DE LIGNY, REMINJSE et BLIJLEVEN (A26) ont utilisé la pile à double jonction :

$Hg\text{-}Hg_2Cl_2$	KCl saturé aqueux	solution tampon aqueuse	KCl saturé aqueux	$Hg_2Cl_2\text{-}Hg$
	jonction par capillaire		jonction de type a,b,c ou d	

(a) jonction par capillaire
(b) jonction par manchon rodé
(c) jonction par disque de verre fritté
(d) jonction par fibre d'amiante

Le tableau A1-3 rapporte les différences entre la f.e.m. de la pile comportant les jonctions b, c, ou d et celle comportant la jonction a, obtenues par ces auteurs.

TABLEAU A1-3 Différences $E_{(b,c \text{ ou } d)} - E_{(a)}$, en mV (A26)

$E - E_{(a)}$	Solutions Tampons			
	A (pH=2,2)	B (pH=2,15)	C (pH=4,11)	D (pH=7,93)
$E_{(b)} - E_{(a)}$	0,9 0,6	0,1 0,6	- 0,2 0,1 - 0,1 - 0,5	0 0
$E_{(c)} - E_{(a)}$	1,1 0,9	0,1 0,5	0,6 0,6 0,3 0,1	0,2 0,4
$E_{(d)} - E_{(a)}$	2,5 2,6	1,6 2,6	1,7 0,7 0,6 0,9	1,1 1,1

A acide oxalique 0.01m
oxalate acide d'ammonium 0.01m

B acide oxalique 0.01m
oxalate acide de lithium 0.01m

C acide succinique 0.01m
succinate acide de lithium 0.01m

D acide diéthylbarbiturique 0.01m
diéthylbarbiturate de lithium 0.01m

La jonction par fibre d'amiante donne une valeur de Ej nettement plus élevée que celles des autres jonctions (de 2mv en milieu de pH 2,2 et 1mv en milieu de pH moyen). Les f.e.m. dans les trois cas restants sont en accord à ±0,5mv près, bien que la jonction par verre fritté conduise à un résultat supérieur d'environ 0,4mv à celui des deux autres.

L'importance qu'il faut accorder à l'influence du modèle de distribution ionique sur la valeur de Ej dépend évidemment de la précision avec laquelle on peut mesurer les f.e.m. des piles avec transport.

e) Stabilité et reproductibilité des mesures de f.e.m. de piles avec transport

- Diffusion de type défini

Les résultats d'une compilation des mesures de f.e.m. de piles avec transport sont rassemblés dans le tableau A1-4. Les jonctions sont exclusivement à diffusion libre ou avec écoulement. Il existe souvent plusieurs dispositifs expérimentaux correspondant à un modèle, mais inversement certains dispositifs ne sont pas faciles à classer. En définitive, nous avons rangé dans le modèle à diffusion libre les dispositifs qui forment la jonction à l'extrémité d'un capillaire ou d'un tube non plongeant. MATTOCK a décrit plusieurs des agencements expérimentaux possibles (A27).

La stabilité et la reproductibilité des valeurs de f.e.m. dépendent de celles de toutes les tensions qui constituent la f.e.m. : potentiels d'électrodes et potentiels de diffusion. Ces derniers sont plus stables quand les solutions d'électrolytes sont, sinon de même nature, du moins de même force ionique. C'est ainsi que le même dispositif expérimental, initialement proposé par SHEDLOVSKY et MAC INNES (A28), donne lieu à des résultats remarquablement constants (A28-29), à quelques µV près, dans le cas de jonctions $MCl(C_1)$: $MCl(C_2)$ avec des électrodes AgCl-Ag, et à des résultats moins stables (± 0,10mV) quand les électrolytes sont de natures différentes et les électrodes moins réversibles (A30). Dans les plus mauvais cas, la stabilité des valeurs de f.e.m., rapportée dans le tableau A1-4, est ± 0,10mV et la reproductibilité égale ou meilleure que ± 0,30mV.

L'influence du modèle de diffusion sur la valeur de Ej n'est pas négligeable dans le cas de diffusion de type défini.

- Diffusion de type indéfini

Les dispositifs commerciaux de ce type de diffusion ont été passés en revue par BATES (A58), MATTOCK (A27) et COVINGTON (A59). Ils présentent tous l'inconvénient d'un écoulement de l'électrolyte du pont dans la solution à étudier. Nous les classons en deux groupes : ceux dont la diffusion est restreinte par interposition d'une matière poreuse (tampon de céramique, de verre fritté, de fibre d'amiante ou de verre VYCOR (A60)), et ceux à écoulement à travers un orifice de section limitée (manchon de verre rodé, tube effilé ou capillaire de différentes formes, muni d'un robinet). D'autres dispositifs moins courants appartiennent à ce dernier groupe ; l'orifice d'écoulement se forme après refroidissement de soudures (verres-métaux de coefficients de dilatation différents (A61-A63)). Dans ce dernier cas, la vitesse d'écoulement de l'électrolyte est faible (tableau A1-5). Les jonctions à travers un tampon de verre VYCOR (A64-A67), ou par l'intermédiaire d'un tube rempli d'électrolyte "gelé" à l'aide d'agar-agar (A68-A69), offrent ce même avantage.

TABLEAU A1 4 - Stabilité et reproductibilité des mesures de f.e.m. de piles avec transport (*)

Réf.	nature de la jonction	dispositif expérimental	électrodes	stabilité (mv)	reproductibilité (mv)
(A32) 1921	HCl(C) : MCl(C) C=0.01	écoulement	AgCl-Ag	quelques µv	± 0,01
(A37) 1938	KCl xm / KNO_3 (1-x)m : NO_3K(m) : $AgNO_3$ xm / KNO_3 (1-x)m 0,01 < m < 0,05	dif. libre robinet 3 voies	AgCl-Ag		± 0,05
(A41) 1957	HCl(0,09917). KCl J(1-x). KCl(0,1) : KNO_3 Jx :	dif. libre robinet 3 voies ϕ=3mm	Hg_2Cl_2-Hg	± 0,005	± 0,040
(A42) 1958	$PO_4H_3(m_1) \mid PO_4H_3(m_2)$	dif. libre robinet 3 voies	Hg_2PO_4H-Hg		
(A43) 1937	KCl sat : CH_3COOH / CH_3COOM — KCl sat : KH_2PO_4 (0.025M) / Na_2HPO_4 (0.025M) KCl sat : HCl (0.05M) / $CH_2OHCOOLi$ — KCl sat : $Na_2B_4O_7$ (0.05M) 0,0999M	dif. libre bulbe de ϕ=1cm	Pt-H_2 Hg_2Cl_2-Hg		± 0,050
(A45) 958		dif. libre plateaux glissants		± 0,03	± 0,030
(A36) 935	NaCl(C_1) : NaCl(C_2)	dif. libre plateaux glissants	AgCl-Ag	quelques µv	± 0,01
(A47) 958	KCl sat : KH_2 phtalate	dif. libre dans un tube	verre Hg_2Cl_2-Hg	± 0,002	± 0,007
(A48) 967	KCl sat : H tartatre saturé 25° KCl sat : étalon primaire KCl saturé : $Ca(OH)_2$ saturé 20°	dif. libre dans 1 tube ϕ int 1 mm	Pt-H_2 AgCl-Ag	± 0,010	± 0,010
(A28) 936	HCl(C_1) : HCl(C_2) C_1=0.1 0,003 < C_2 < 0,08	dif. libre à l'extrémité d'un tube non plongeant	AgCl-Ag	quelques µv	± 0,01
(A29) 942	KCl(m_1) : KCl(m_2) m_1=0.05 0,01 < m_2 < 0,1	dif. libre à l'extrémité d'un tube non plongeant	AgCl-Ag	quelques µv	± 0,01 mv

(A51) 1954	KCl sat (ag) : C_6H_5COOH (diox.-eau)	dif. libre à l'extrémité d'un tube capillaire	verre Hg_2Cl_2-Hg	limitée par les performances des électrodes	
(A52) 1955	$HCl(m_1)$: $HCl(m_2)$	dif. libre à l'extrémité d'un tube non plongeant	verre AgCl-Ag	quelques µv	
(A64) 1957	KCl sat : solution tampon de pH moyen	dif. libre à l'extrémité d'un tube capillaire	verre Hg_2Cl_2-Hg		± 0,15
(A54) 1959	KCl sat :	" " "	Hg_2Cl_2-Hg		± 0,25
(A55) 1962	KI (C) : KCl sat : NR_4I (C)	" " "	AgI-Ag	± 0,02	± 0,30
(A57) 1967	$MCl(0,1)$: $MOCOCH_3(0,1)$ $KCl(C_1)$: $K_2SO_4(C_2)$ $KCl(C_1)$: $K_2C_2O_4(C_2)$ $K_2C_2O_4(C_1)$: $K_2C_2O_4(C_2)$ $KCl(C_1)$: $KI(C_2)$	dif. libre à l'extrémité d'un tube non plongeant	Hg_2Cl_2-Hg Hg_2SO_4-Hg $Hg_2(OCOCH_3)_2$-Hg $Hg_2C_2O_4$-Hg Pb(Hg)-PbI_2	± 0,10	
(A8 2) 1967	KCl x_1m_1 : KNO_3m_o : $AgNO_3$ x_2m_2 $KNO_3(1-x_1)m_1$: : $KNO_3(1-x_2)m_2$	robinet 3 voies gardé fermé	AgCl-Ag	± 0,02	± 0,02

(*) jonctions avec écoulement (A31 - A35)

jonctions à diffusion libre A36-A57 : à l'aide d'un robinet à trois voies (A34-A42), dans un bulbe (A43-A44), à l'aide de deux plateaux glissants l'un sur l'autre (A36-A45), dans un tube, capillaire ou non (A46-A48) et à l'extrémité d'un tube affleurant la surface (A27, A49-A57).

TABLEAU A1-5 Reproductibilité de jonctions à diffusion de type indéfini

dispositif	référence	composition des jonctions	(*) vitesse écoulement en ml/jour	reproductibilité en mv
tampon poreux (T.P.)	(A70)	KCl 3,8M : HCl M : KCl 3,8M	0,01 - 0,1	± 0,4 par jonction
		KCl 3,8M : KH phtalate 0,05M : KCl 3,8M		± 0,1 " "
		KCl 3,8M : borax 0,05M : KCl 3,8M		± 0,2 " "
		KCl 3,8M : NaOH M : KCl 3,8M		± 0,2 " "
	(A47)	KCl sat : KH phtalate 0,05M		± 1,6 " "
manchon rodé (M.A.)	(A70)	KCl 3,8M : HCl M : KCl 3,8M	1 - 2	± 1,6 par jonction
		KCl 3,8M : KH phtalate 0,05M : KCl 3,8M		± 0,1 " "
		KCl 3,8M : borax 0,05M : KCl 3,8M		± 0,1 " "
		KCl 3,8M : NaOH M : KCl 3,8M		± 1,0 " "
	(A62)	KCl sat : KCl (m) KCl sat : solution tampon	5	± 0,06

fibre d'amiante (F.A.)	(A62)	KCl sat : KCl (m) KCl sat : solution tampon	0,1 - 0,01	± 2,0 par jonction
	(A47)	KCl sat : KH phtalate 0,05M		± 0,6
anneau de palladium	(A62)	KCl sat : KCl (m) KCl sat : solution tampon	0,01 - 0,001	± 0,2
tube plongeant	(A47)	KCl sat : KH phtalate 0,05 m		± 1,0
tampon en verre VYCOR	(A64)		0,015 tampon épaisseur 2mm, surface 1 cm^2	
	(A65)	$(PbClO_4)_2$: $NaClO_4$: $Pb(ClO_4)_2$ HOAC : 1,98M : HOAC $HClO_4$: NaOAC $NaClO_4$: $NaClO_4$		± 0,4 mv

(*) Les vitesses d'écoulement sont données à titre indicatif. Elles dépendent de la hauteur de la colonne au-dessus de la jonction, en général 5 cm, et de la profondeur de la jonction dans la solution étudiée.

Nous avons rapporté dans le tableau A1-5 les données concernant quelques uns des dispositifs commerciaux. La reproductibilité des mesures de f.e.m. est comprise entre ± 0,1mv et ± 2mv ; elle est meilleure en milieu neutre qu'en milieu acide. La comparaison des différents dispositifs de jonction ne permet pas de conclure, comme le montre le classement de la reproductibilité des mesures par ordre décroissant (T.P. : tampon poreux ; M.R. : manchon rodé ; F.A. : fibre d'amiante) :

GUN et MATTOCK	TP > MR
LEONARD	MR > FA
CLUR et FINKELSTEIN	FA > TP

Ces désaccords tiennent sûrement à des facteurs tels que la surface, l'épaisseur et la porosité des substances poreuses, ou la forme et la section des orifices de libre écoulement.

Nous avons vu que les valeurs de f.e.m. mesurées par GELSEMA dans le cas de jonctions par manchon rodé, verre fritté et capillaire sont comparables à ± 0,5mv (en excluant les jonctions par fibre d'amiante). En rapprochant ce résultat de la reproductibilité des mesures de f.e.m. (± 0,1mv à ± 2mv), on peut admettre que les écarts de f.e.m. provoqués par un changement du dispositif de la jonction sont négligeables dans la plupart des cas de diffusion indéfinie. Il est cependant souhaitable de vérifier les performances des électrodes au calomel à pont commerciales, et de les rejeter si les mesures de leur potentiel ne sont pas reproductibles à ± 0,5mv près.

B/ Influence de la composition de la solution sur la valeur du potentiel de diffusion à l'interface KCl saturé:solution.

Le potentiel de jonction liquide dépend de la nature et de la concentration de tous les ions présents dans la solution opposée à KCl saturé. En toute rigueur, chaque solution est un cas particulier ; cependant le rôle de la mobilité des ions dans l'expression de Ej, et les valeurs particulières des mobilités de H_3O^+ et OH^- permettent de grouper les solutions en fonction de leur pH et de leur force ionique (A71), ce qui revient à tenir compte de leur concentration en ions H^+ et de la concentration totale de tous les ions quels qu'ils soient. La conductance spécifique des solutions a également été proposée comme variable (A72).

L'étude théorique de l'influence de la composition de la solution sur la valeur de Ej est très limitée. Les calculs de Ej sont impossibles quand la diffusion est de type indéfini. Quand elle est de type défini, le choix d'un modèle de distribution ionique ne suffit pas ; des hypothèses concernant

les mobilités et les coefficients d'activité ioniques sont également nécessaires. Celles qui sont utilisées étant d'autant plus valables que les solutions sont diluées, les valeurs de Ej calculées dans le cas de jonctions comportant KCl saturé sont suspectes. Les équations d'HENDERSON (A8) et de LEWIS SARGENT (A9), couramment employées, donnent un ordre de grandeur de Ej, dans les meilleurs cas. Quand les solutions opposées à KCl saturé sont très basiques ou très acides, ces équations conduisent à des résultats erronés, qui peuvent parfois être améliorés par des modifications semi-empiriques (A13ab-A22).

Les calculs effectués par PICKNETT (A23) sont rapportés dans le tableau A1-6.

TABLEAU A1-6 Valeurs du potentiel de jonction liquide, en mv, calculées par la méthode de PICKNETT (A23) pour les jonctions KCl sat.|solution

molarité	CH_3COOH + CH_3COONa	KH phtalate	CH_3COONa	HCl	KOH	KCl
5.10^{-2}	-	3,03	-	-	-	-
10^{-2}	3,20	3,49	3,23	2,85	1,92	2,78
10^{-3}	4,15	4,06	4,21	3,97	3,22	3,93
10^{-4}	5,00	4,87	5,27	4,77	4,48	5,02
10^{-5}	5,80	5,78	6,29	5,69	5,75	6,10
10^{-6}	6,72	6,71	7,23	6,70	6,88	7,07
10^{-7}	-	-	-	-	-	7,58

L'auteur estime, après vérification expérimentale sur les solutions tampons acide acétique-acétate et phtalate-acide de potassium, que sa méthode est valable tant que $C \leqslant 10^{-2}M$. Il propose une valeur de 5,4mv, à la place de 3,03mv, dans le cas de l'étalon biphtalate acide de potassium 0,05M.

On remarque que les valeurs de Ej sont très voisines pour des solutions de HCl et de KCl dont les pH sont pourtant très différents. La représentation de Ej en fonction de la conductibilité des solutions est une même droite, quand $C < 10^{-3}M$, dans le cas de toutes les solutions à l'exception de HCl et KOH. Les valeurs de HCl sont au-dessus de la droite et celles de KOH au-dessous. Il est possible que le comportement particulier de HCl et KOH, deux composés qui nous intéressent en tant que constituants des solutions RH+HCl+KCl étudiées,

soit dû à l'extrême mobilité de H_3O^+ et OH^-. Après étalonnage à l'aide du biphtalate de potassium 0,05m, les potentiels de jonction liquide résiduels calculés sont environ de 2,5mv dans le cas de HCl ou KCl 10^{-2}M. Les valeurs du tableau A1-6 montrent aussi que Ej augmente quand la solution opposée à KCl est de plus en plus diluée (A73).

BATES, PINCHING et SMITH (A44), après analyse expérimentale de la concordance des échelles de pH, ont estimé le potentiel de jonction liquide résiduel inférieur à 1mv dans le cas d'une solution de pH moyen (2,5-11) et de force ionique comprise entre 0,005 et 0,2. Il peut par contre atteindre 1-3mv quand le pH de la solution est inférieur à 2,5 ou supérieur à 11. L'étalonnage est réalisé à l'aide d'un étalon primaire.

3. Potentiel de jonction liquide entre deux phases liquides en milieux solvants différents (l'une des phases est KCl saturé aqueux).

A/ Influence du milieu solvant et de la composition de la solution sur la valeur de Ej^{S-W}.

L'expression A1.1 du potentiel de jonction liquide fait intervenir les coefficients d'activité et les nombres de transport des ions dont les valeurs dépendent de la nature du solvant, à composition de solution identique. Il y a donc une différence à attendre entre Ej^{S-W} (jonction KCl saturé aqueux:solution X en solvant S) et Ej^{W-W} (jonction KCl saturé aqueux:solution X aqueuse).

Les estimations expérimentales montrent d'une part que les valeurs de Ej^{S-W} sont beaucoup plus élevées que celles de Ej^{W-W} et d'autre part qu'elles sont presqu'entièrement déterminées par la nature du solvant S (A74-A79). Le tableau A1-7 a trait aux résultats (*) de GUTBEZAHL et GRUNWALD (A74) obtenus dans des milieux éthanol-eau. L'incertitude sur les valeurs de Ej est estimée à ± 3mv.

(*) Les valeurs de Ej^{S-W} de DE LIGNY et coll. (A75, A77) dans les milieux méthanol-eau et éthanol-eau sont rapportées à la convention ${}_S E^\circ_{H^+/H2} = 0$, c'est-à-dire que le potentiel normal de l'électrode à hydrogène est pris égal à zéro, quel que soit le milieu solvant S. Cette convention est différente de ${}_W E^\circ_{H^+/H2} = 0$ (cf. p 28-29)

TABLEAU A1-7 **Valeurs de Ej^{S-W}** (mv) dans les milieux éthanol-eau (A74)

solution \ % éthanol	20,0	35,0	50,0	65,0	80,0	90
acide formique ou acide acétique ou acide benzoïque	-3,4	+4,4	+21,1	+43,0	+74,5	
cation anilinium ou cation N-méthylanilinium	-2,8	+8,2	+30,0	+45,2	+72,9	
acide propionique ou acide malonique ou acide succinique ou acide glutarique	-0,2	+5,6	+23,7	+41,0	+75,2	
HCl	+1,5	+6,8	+24,1	+43,3	+73,5	+ 139
acide formique ou acide acétique ou acide chloroacétique	+2,0	+7,2	+25,4	+45,0	+77,6	
Ej moyen	-1,4	+6,4	+24,9	43,5	74,8	
écart moyen de Ej avec Ej moyen	±1,6	±1,2	± 2,3	± 1,2	± 1,6	

L'examen des colonnes de ce tableau montre que les valeurs de Ej^{S-W} sont indépendantes de la nature du soluté, compte tenu de l'incertitude expérimentale. En d'autres termes, l'influence de la nature du soluté sur la valeur de Ej^{S-W} est de l'ordre de quelques mv (en milieu S comme en milieu W) tandis que le changement de nature du solvant provoque une variation de plusieurs dizaines de mv.

Cependant, BATES, PAABO et ROBINSON (A80), lors d'une étude de δ (cf. p 30), limitent au domaine de pH 2,5-10 l'intervalle dans lequel la différence $Ej^{S-W} - Ej^{W-W}$ est indépendante de la nature du soluté X : ils ne tiennent pas compte, dans le calcul d'une valeur moyenne de δ, des résultats obtenus à l'aide des solutions HCl 0,02M et HCl 0,02M + KCl 0,02M . ALFENAAR, DE LIGNY et REMIJNSE (A79) trouvent aussi

des valeurs de Ej^{S-W} dépendantes de la nature de MZ dans le cas de jonctions MZ aqueux:MZ en méthanol-eau. MZ représente différents chlorures alcalins.

B/ Stabilité et reproductibilité des mesures de f.e.m. de piles avec transport entre milieux solvants différents.

BATES et coll. (A80,A76) trouvent que la constance des mesures de f.e.m. en milieu méthanol-eau et éthanol-eau est sensiblement la même qu'en milieu aqueux. Leur jonction est à diffusion libre.

GELSEMA et coll. (A26) obtiennent également, en milieu éthanol-eau, des mesures aussi reproductibles (± 0,5mv) que dans l'eau. Les résultats sont moins constants en milieu méthanol-eau (± 1,0mv). Les dispositifs de jonctions à diffusion de type indéfini sont les mêmes que ceux déjà utilisés par les auteurs en milieu aqueux. Les valeurs obtenues à l'aide de la jonction par fibre d'amiante sont encore rejetées, parce qu'elles présentent jusqu'à 3mv d'écart avec les autres. D'après LINNET (A81), les jonctions "ouvertes" dont l'écoulement est libre sont préférables aux autres dispositifs.

A P P E N D I C E 2

CALCUL DE L'INCERTITUDE SUR LES CONSTANTES DE DISSOCIATION APPARENTES K'

Ce calcul a été effectué dans le cas des piles avec et sans jonction liquide. L'expression de DEBYE et HUCKEL {équation -70-, cas C_3}

$$\log\gamma_i = - \frac{S''\sqrt{\mu}}{1 + 6A''\sqrt{\mu}}$$

a été utilisée pour évaluer les coefficients d'activité ioniques.

1. Cas des Piles avec jonction liquide.

A/ Rappel des équations nécessaires au calcul de pK'.

Les équations -78- et -63- conduisent à

$$pK' = pa_H + \log\frac{N}{m_1 - N} .$$

Le calcul de pa_H s'effectue à partir du pH expérimental à l'aide de l'équation -47- :

$$pa_H = pH - \delta .$$

Le terme correctif δ est déterminé par le dosage "en blanc" (indice B) suivant l'équation -76- :

$$\delta = pH_B + \log\{(m_2 - m_4)\gamma_{H^+}\}_B .$$

Les molalités m_1, m_2-m_4 de RH et HCl en solution sont une fonction des volumes et des molarités des solutions initiales de RH, HCl et KOH :

$$m_1 = \frac{V_1 M_1}{V_1 + V_2 + x} = \frac{V_1 M_1}{V}$$

$$m_2-m_4 = \frac{V_2 M_2 - x M_4}{V_1 + V_2 + x} = \frac{V_2 M_2 - x M_4}{V}$$

Ces molalités servent à calculer le rapport tampon N/m_1-N à partir des équations -63- :

$$N = m_2-m_4-m_H$$

et -80- :

$$-\log m_{H^+} = pa_H + \log\gamma_{H^+} .$$

B/ Expression de l'incertitude sur pK'.

On obtient

$$\Delta pK' = \Delta pa_H + \Delta \log \frac{N}{m_1-N} \qquad \text{-A2.1-}$$

a) Expression de $\Delta \log(N/m_1-N)$

$$d\log\frac{N}{m_1-N} = \frac{1}{2,3N(m_1-N)} \{m_1 dN - N dm_1\} \qquad \text{-A2.2-}$$

1°) Calcul de $dN = d(m_2-m_4) - dm_{H^+}$ -A2.3-

$$d(m_2-m_4) = \frac{V_2 dM_2 + M_2 dV_2 - x dM_4 - M_4 dx}{V} - \frac{(V_2 M_2 - x M_4) dV}{V^2} .$$

En remplaçant V par V_1+V_2+x et dV par dV_1+dV_2+dx chaque fois qu'une simplification est possible, on obtient :

$$V^2 d(m_2-m_4) = VV_2 dM_2 - xV dM_4 - (V_2M_2-xM_4)dV_1 + (M_2V_1+M_2x+xM_4)dV_2 - (M_4V_1+M_4V_2+V_2M_2)dx \qquad \text{-A2.4-}$$

L'incertitude sur m_{H^+} est calculée en supposant que celle sur γ_{H^+} est négligeable.

$$dm_{H^+} = - m_{H^+} dpa_H \qquad \text{-A2.5-}$$

2°) Calcul de dm_1

$$V^2 dm_1 = VV_1 dM_1 + M_1(V_2+x)dV_1 - V_1M_1 dV_2 - V_1M_1 dx \qquad \text{-A2.6-}$$

3°) Expression de $\Delta \log\{N/(m_1-N)\}$

Les équations -A2.2- et -A2.3- conduisent à l'expression suivante de $d\log N/(m_1-N)$:

$$2{,}3(m_1-N)N d\log\frac{N}{m_1-N} = V^2\{m_1 d(m_2-m_4) + N dm_1\} + V^2 m_1 m_{H^+} dpa_H \qquad \text{-A2.7-}$$

En remplaçant les dérivées par les accroissements finis, on obtient :

$$V^2\{m_1\Delta(m_2-m_4) + N\Delta m_1\} = m_1 VV_2\Delta M_2 + m_1 xV\Delta M_4 + NVV_1\Delta M_1 + \left|- m_1(V_2M_2-xM_4) + NM_1(V_2+x)\right|\Delta V_1 + \left|m_1(M_2V_1+M_2x+xM_4) - NV_1M_1)\right|\Delta V_2 + \left|- m_1(M_4V_1+M_4V_2+V_2M_2) - NV_1M_1\right|\Delta x \qquad \text{-A2.8-}$$

b) Expression de Δpa_H

$$\Delta pa_H = \Delta pH + \Delta\delta \qquad \text{-A2.9-}$$

En supposant que l'incertitude sur le coefficient γ_{H^+} est négligeable :

$$\Delta\delta = \Delta pH + \frac{1}{2{,}3(m_2-m_4)}\,\Delta(m_2-m_4) \; . \qquad \text{-A2.10-}$$

L'indice B est inutile. Les incertitudes sur pH et sur m_2-m_4 , dans les expressions de $\Delta\delta$ et $\Delta pK'$, sont de même grandeur, mais indépendantes.

C/ Application au calcul de $\Delta pK'$.

Nous avons remplacé les symboles V_i par leurs valeurs. Les étalonnages des pipettes et de la burette ont permis de corriger V_i et x, et d'estimer les incertitudes ΔV_1, ΔV_2 et Δx . Toutes ces données figurent dans le tableau A2-1.

TABLEAU A2-1

V_1 = 25 ml	$\Delta V_1 = \pm$ 0,006	dM/M = 0,001
V_2 = 10 ml	$\Delta V_2 = \pm$ 0,004	
V ≠ 36 ml	$\Delta x = \pm$ 0,005	

Le calcul de $\Delta \log N/(m_1-N)$ est rapporté dans le tableau A2-2. Les valeurs de x, N, m_2-m_4 utilisées sont celles correspondant à $N/(m_1-N) = 0{,}5$ dans le cas C_3. Les incertitudes sur δ, pa_H et pK' ont ensuite été calculées en fonction de ΔpH (tableau A2-3).

TABLEAU A2-2

Incertitude $\Delta \log \frac{N}{m_1 - N} = f(\Delta pa_H)$

		Milieu Dioxanne-Eau	
		20 %	45 %
données numériques	M_1	0,01700	0,01400
	M_2	0,1477	0,1404
	M_4	0,5865	0,5503
	x	1,64	0,96
	N	0,0039	0,0033
	m_1	0,0119	0,0099
	m_H^+	0,0101	0,0209
	$N(m_1 - N)$	0,49	0,51
calcul des termes de $V^2 d(m_2 - m_4)$ (équation A2.3)	$VV_2 dM_2$	0,052920	0,050400
	$xV dM_4$	0,034597	0,019008
	$(V_2 M_2 - xM_4) dV_1$	0,003120	0,005232
	$\{M_2 V_1 + (M_2 + M_4)x\} dV_2$	0,019616	0,016648
	$\{M_4 V_1 + (M_4 + M_2)V_2\} dx$	0,109950	0,103250
calcul des termes de $V_2 dm_1$ (équation A2.4)		0,015300	0,012600
	$M_1 (V_2 + x) dV_1$	0,001187	0,000920
	$V_1 M_1 dV_2$	0,001700	0,001400
	$V_1 M_1 dx$	0,002125	0,001750
	$m_1 VV_2 \Delta M_2$	0,000634	0,000498
	$m_1 xV \Delta M_4$	0,000411	0,000188
	$NVV_1 \Delta M_1$	0,000059	0,000041
	$\lvert - m_1 (V_2 M_2 - xM_4) + NM_1 (V_2 + x) \rvert \Delta V_1$	0,000033	0,000048
	$\lvert m_1 (M_2 V_1 + M_2 x + M_4 x) - NV_1 M_1 \rvert \Delta V_2$	0,000227	0,000160
	$\lvert - m_1 (M_4 V_1 + M_4 V_2 + V_2 M_2) - NV_1 M_1 \rvert \Delta x$	0,001316	0,000934
	$V^2 \{(m_1 \Delta (m_2 - m_4) + N \Delta m_1\}$	0,002680	0,001869
calcul des termes de $\Delta \log \frac{N}{m_1 - N}$	$V^2 m_1 \Delta m_H^+ / \Delta pa_H^-$	0,1555	0,2670
	$(NV)^2$	0,0197	0,0141
	$\frac{1}{2,3} \frac{N}{m_1 - N} \frac{1}{(NV)^2}$	10,81	15,73
$\Delta \log \frac{N}{m_1 - N} = f(\Delta pa_H)$		$0,029 + 1,68 \Delta pa_H$	$0,029 + 4,20 \Delta pa_H$

TABLEAU A2-3 Incertitudes sur δ, pa_H et pK' en fonction de ΔpH		Milieu Dioxanne-Eau	
		20 %	45 %
calcul des termes de $\Delta\delta$ équation -A2.10-	$V^2\Delta(m_2-m_4)$	0,220203	0,194538
	$\Delta(m_2-m_4)$	0,000170	0,000150
	m_2-m_4	0,0140	0,0242
	$\Delta\log(m_2-m_4)$	0,005	0,003
	$\Delta\delta$	$\Delta pH+0,005$	$\Delta pH+0,003$
$\Delta pa_H = \Delta pH + \Delta\delta$		$2\Delta pH+0,005$	$2\Delta pH+0,003$
$\Delta pK' = f(\Delta pa_H)$		$0,029+2,68\Delta pa_H$	$0,029+5,20\Delta pa_H$
$\Delta pK' = f(\Delta pH)$		$0,042+5,36\Delta pH$	$0,045+11,40\Delta pH$

a) Valeur de ΔpH

Le pH-mètre RADIOMETER permet des lectures de pH à ± 0,002. En milieu aqueux, GELSEMA, DE LIGNY, REMIJNSE et BLIJLEVEN (69) ont obtenu des mesures reproductibles à ± 0,5mv (0,008 unité pH) à l'aide d'un couple verre-calomel. Nous pensons que les pourcentages en dioxanne que nous avons utilisé sont suffisamment faibles pour que nous soyions assurés d'une reproductibilité du même ordre, soit :

$$\Delta pH = \pm 0,01$$

b) Incertitude sur pK'

Dans ces conditions, les valeurs de δ sont connues à ± 0,015 unité pH.

On trouve dans le cas des piles avec diffusion :

$\Delta pK' = \pm 0,10$ (dioxanne-eau 20%)

$\Delta pK' = \pm 0,16$ (dioxanne-eau 45%)

Les contributions des incertitudes sur les volumes et les molarités à la valeur de $\Delta pK'$ est indépendante de la force de l'acide. Sa valeur, 0,03 unité pH, s'élève à 0,045 quand l'absence de solution étalon dans le milieu solvant considéré ne permet pas une détermination directe de pa_H ; l'influence de ΔpH sur $\Delta pK'$ dépend par contre de la force de l'acide (qui varie ici avec le milieu solvant), ΔpH représente environ la moitié de $\Delta pK'$ en milieu dioxanne-eau 20 % et les 2/3 en dioxanne-eau 45 %.

Nous discuterons et comparerons l'influence des incertitudes ΔV, ΔM et ΔpH sur la valeur de $\Delta pK'$, après avoir calculé $\Delta pK'$ dans le cas des piles sans jonction.

2. Cas des piles sans jonction liquide.

A/ Rappel des équations.

Les équations -59-, -61- et -63- conduisent à :

$$pK' = \frac{E - E^\circ}{k} + \log(m_2+m_3) + \log\frac{N}{m_1 - N} + \log\gamma_{Cl^-}$$

et $N = m_2 - m_4 - m_{H^+}$

L'équation -65- permet de calculer m_{H^+} :

$$-\log m_{H^+} = \frac{E-E^\circ}{k} + \log(m_2+m_3) + 2\log\gamma_{\pm HCl}$$

On obtient $(E-E^\circ)/k$ à l'aide des équations -20- et -16- :

$$E-E^\circ = -(E'-E'_E) + E_E - E^\circ$$

$$= -(E'-E'_E) - 2k\log(m_{HCl}\gamma_{\pm HCl})_E$$

$$\frac{E-E^\circ}{k} = -\frac{E'-E'_E}{k} - 2\log(m_{HCl})_E - 2\log(\gamma_{\pm HCl})_E$$

B/ Expression de l'incertitude sur pK'.

Comme précédemment, nous supposerons négligeable l'incertitude sur les coefficients d'activité :

$$dpK' = d\left|\frac{E-E^\circ}{k}\right| + \frac{d(m_2+m_3)}{m_2+m_3} + d\log\frac{N}{m_1-N} \qquad \text{-A2.11-}$$

a) Expression de $d\log N/(m_1-N)$

Elle est la même que dans le cas des piles avec diffusion :

$$d\log\frac{N}{m_1-N} = \frac{1}{2,3N(m_1-N)}(m_1 dN - N dm_1) \qquad \text{-A2.2-}$$

Les équations de dN (A2.3) et de dm_1 (A2.6) sont inchangées. Dans le calcul de dN, l'expression de $d(m_2-m_4)$ est la même (A2.4), mais celle de dm_{H^+} devient :

$$-dm_{H^+} = m_{H^+}\, d\left|\frac{E-E^\circ}{k}\right| + m_{H^+}\frac{d(m_2+m_3)}{m_2+m_3} \qquad \text{-A2.12-}$$

b) Expression de $d(m_2+m_3)$

$$\begin{aligned} V^2 d(m_2+m_3) = {} & VV_2 dM_2 + VV_1 dM_3 \\ & + \{M_3(V_2+x) - V_2M_2\}dV_1 \\ & + \{M_2(V_1+x) - V_1M_3\}dV_2 \\ & - \{V_2M_2 + V_1M_3\}dx \end{aligned} \qquad \text{-A2.13-}$$

c) Expression de $d\{(E-E^\circ)/k\}$

$$\frac{d(E-E^\circ)}{k} = -\frac{d(E'-E'_E)}{k} - 2\frac{d(m_{HCl})_E}{(m_{HCl})_E} \qquad \text{-A2.14-}$$

Le dernier terme représente l'erreur relative sur la molalité de HCl étalon. La valeur de dm/m est ±0,001.

d) Incertitude sur pK'

En introduisant les équations A2.2, A2.3 et A2.12 dans l'expression A2.11 de dpK' , et posant :

$$A = \frac{1}{2,3N(m_1-N)}$$

on obtient

$$dpK' = (1+Am_1m_{H^+})\ d\left|\frac{E-E^\circ}{k}\right| + \frac{1 + Am_1m_{H^+}}{m_2+m_3}\ d(m_2+m_3) + Am_1\ d(m_2-m_4) - ANdm_1 \qquad \text{-A2.15-}$$

Les incertitudes dm_i ne sont pas indépendantes. Nous poserons encore

$$B = \frac{Am_1}{V^2} \qquad C = \frac{AN}{V^2}$$

$$D = 1 + Am_1m_{H^+} \qquad F = \frac{1 + Am_1m_{H^+}}{V^2(m_2+m_3)} \quad ;$$

pour obtenir $\Delta pK'$ en fonction de ΔM_i et ΔV_i :

$$\begin{aligned}\Delta pK' = {} & D\Delta\left|\frac{E-E^\circ}{k}\right| \\ & + |(F+B)VV_2|\Delta M_2 + |FVV_1|\Delta M_3 + |BxV|\Delta M_4 + |CVV_1|\Delta M_1| \\ & + |F(M_3V_2+M_3x-V_2M_2) - B(V_2M_2-xM_4) - CM_1(V_2+x)|\Delta V_1 \\ & + |F(M_2V_1+M_2x-V_1M_3) + B(M_2V_1+M_2x+xM_4) + CV_1M_1|\Delta V_2 \\ & + |-F(V_2M_2+V_1M_3) - B(M_4V_1+M_4V_2+V_2M_2) + CV_1M_1|\Delta x \qquad \text{-A2.16-}\end{aligned}$$

C/ Application au calcul de $\Delta pK'$.

Le calcul de $\Delta pK' = f\{\Delta(E-E^\circ)/k\}$ est rapporté dans le tableau A2-4. L'expression de $d(E-E^\circ)/k$ conduit à

$$\Delta\frac{E-E^\circ}{k} = \Delta\frac{E-E'_E}{k} + 2\frac{\Delta m}{m} \qquad \text{-A2.17-}$$

$$= \Delta\frac{E-E'_E}{k} + 0,002$$

TABLEAU A2-4 — Incertitude $\Delta pK' = f\left(\Delta \frac{(E-E^\circ)}{k}\right)$

		dioxanne-eau 45 %	
		μ = 0,058	μ = 0,160
données numériques	M_1	0,01400	
	M_2	0,1404	
	M_4	0,5503	
	M_3	0,02800	0,1686
	x	1,27	1,60
	m_{H^+}	0,0161	0,0110
	N	0,0034	0,0033
	m_1	0,0098	0,0097
	$N^1/(m_1-N)$	0,51	0,50
calcul des termes de $V^2 d(m_2+m_3)$ (équation A2.13)	$VV_2 dM_2$	0,050400	
	$VV_1 dM_3$	0,025200	0,152100
	$\{M_3(V_2+x) - V_2M_2\}dV_1$	- 0,006506	0,003336
	$\{M_3(V_1^2+x) - V_1^2M_3^2\}dV_2$	0,011912	- 0,001964
	$\{V_2M_2 + V_1M_3\}dx$	0,010500	0,028075
calcul des termes de $V^2 d(m_2-m_4)$ (équation A2.4)	$xVdM_4$	0,025146	0,031680
	$(V_2M_2 - xM_4)dV_1$	0,004212	0,003120
	$\{M_2V_1 + (M_2+M_4)x\}dV_2$	0,017504	0,018416
	$\{M_4V_1 + (M_4+M_2)V_2\}dx$	0,0103250	
calcul des termes de $V^2 dm_1$ (équation A2.6)	$VV_1 dM_1$	0,012600	
	$M_1(V_2+x)dV_1$	0,000946	0,000974
	$V_1M_1 dV_2$	0,001400	
	$V_1M_1 dx$	0,001750	
coefficients de $V^2 d(m_2+m_3)$, $V^2 d(m_2-m_4)$, et $V^2 dm_1$ dans $\Delta pK'$	$A = \frac{1}{2,3N^2}\frac{N}{m_1-N}$	19181,6	19962,5
	$B = A\frac{m_1}{V^2}$	0,1450	0,1494
	$C = \frac{AN}{V^2}$	0,0503	0,0508
	$D = 1 + Am_1m_{H^+}$	4,0264	3,1300
	$F = \frac{1 + Am_1m_{H^+}}{V^2(m_2+m_3)}$	0,0536	0,0157
$(F+B)VV_2\Delta M_2+FVV_1\Delta M_3+BxV\Delta M_4+CVV_1\Delta M_1$		0,015638	0,016080
$\lvert F(M_3V_2+M_3x-V_2M_2)-B(V_2M_2-xM_4)-CM_1(V_2+x)\rvert\Delta V_1$		0,001005	0,000463
$\lvert F(M_2V_1+M_2x-V_1M_3)+B(M_2V_1+M_2x+M_4x)+CV_1M_1\rvert\Delta V_2$		0,003246	0,002792
$\lvert -F(V_2M_2+V_1M_3)-B(M_4V_1+M_4V_2+M_2V_2)+CV_1M_1\rvert\Delta x$		0,015445	0,015777
$\Delta pK'$ (équation A2.16)		$0,035 + 4,03\Delta\left\lvert\frac{E-E^\circ}{k}\right\rvert$	$0,035 + 3,13\Delta\left\lvert\frac{E-E^\circ}{k}\right\rvert$

a) Valeur de $\Delta(E-E')/k$

Le pH mètre RADIOMETER 4 permet d'apprécier ±0,13mv. La reproductibilité des mesures de E' est estimée à ±0,5 mv. Cependant E'_E et E' sont mesurés dans un intervalle de temps bref, à l'aide du même couple d'électrode ; nous pensons que $\Delta(E'-E'_E) = \pm 0,6$mv , ce qui revient à prendre $\Delta E' = \pm 0,3$mv dans l'expression suivante :

$$\frac{\Delta(E'-E'_E)}{k} = \pm\ 0,010 = \frac{2\Delta E'}{k} \quad .$$

On trouve alors :

$$\frac{\Delta(E-E^\circ)}{k} = \pm\ 0,012$$

b) Valeur de $\Delta pK'$

Les expressions de $\Delta pK'$ conduisent à :

$\Delta pK' = 0,044 + 8,06\ \Delta E'/k = \pm\ 0,085$ ($\mu = 0,058$)
$\Delta pK' = 0,041 + 6,26\ \Delta E'/k = \pm\ 0,075$ ($\mu = 0,160$)

L'incertitude sur pK' dépend légèrement de la force ionique de la solution dans le cas de piles sans diffusion, parce que le potentiel de l'électrode AgCl-Ag varie avec la concentration en Cl^-.

3. Comparaison de $\Delta pK'$ dans le cas des piles avec et sans diffusion.

Nous avons établi le tableau A2-5a dans lequel nous comparons les valeurs de $\Delta pK'$ et le tableau A2-5b pour discuter les contributions respectives des incertitudes partielles aux valeurs de $\Delta pK'$.

TABLEAU A2-5

a) Incertitude sur pK' et pK en milieu dioxanne-eau 45 %. Piles avec et sans diffusion.

Expressions et valeurs des incertitudes	Piles avec diffusion	Piles sans diffusion
expression de Δpa_H ou $\Delta\frac{E-E^\circ}{k}$	0,003+2 ΔpH	0,002+2 ΔE'/k
expression de ΔpK'	0,029+5,20 Δpa_H	0,036+4,03Δ(E-E°)/k
	0,045+11,40ΔpH	0,044+8,06ΔE'/k
valeur de ΔpH ou Δ(E'/k)	0,01	0,005
valeur de Δpa_H ou $\Delta\frac{E-E^\circ}{k}$	0,023	0,012
valeur de ΔpK'	0,16	0,08⁵
valeur de ΔpK	0,10	0,05

b) Influence des différents termes sur ΔpK' exprimé en fonction de Δpa_H ou Δ(E-E°)/k

	Piles avec diffusion			Piles sans diffusion		
	par rapport à ΔpK'	par rapport à $\Sigma_i\Delta V_i + \Sigma_i\Delta M_i$	par rapport à $\Sigma_i\Delta V_i$ ou $\Sigma_i\Delta M_i$	par rapport à ΔpK'	par rapport à $\Sigma_i\Delta V_i + \Sigma_i\Delta M_i$	par rapport à $\Sigma_i\Delta V_i$ ou $\Sigma_i\Delta M_i$
1/Proportion du 1er terme ($\Sigma\Delta V_i + \Sigma\Delta M_i$)	18 %			41 %		
a) proportion de $\Sigma_i\Delta V_i$		61 %			56 %	
. de ΔV_1			4 %			5 %
. de ΔV_2			14 %			17 %
. de Δx^2			82 %			78 %
b) proportion de $\Sigma_i\Delta M_i$		39 %			44 %	
. de ΔM_1			6 %			4 %
. de ΔM_2			68 %			64 %
. de ΔM_3			0 %			9 %
. de ΔM_4			26 %			23 %
	par rapport à Δpa_H			par rapport à $\Delta\lvert\frac{E-E^\circ}{k}\rvert$		
2/Proportion due au terme fonction de ΔpH ou $\Delta\frac{E-E^\circ}{k}$	82 %			59 %		
a) proportion due à ΔpH ou ΔE'/k		87 %			83 %	

A/ Discussion des équations $\Delta pK' = f(\Delta pa_H)$ et $\Delta pK' = f(\Delta \frac{(E-E^\circ)}{k})$.

$\Delta pK'$ est calculé à l'aide des équations

$\Delta pK'_{ad} = 0,029 + 5,20\ \Delta pa_H$ dans le cas des piles avec diffusion

$\Delta pK'_{sd} = 0,035 + 4,03\ \Delta(E-E^\circ)/k$ dans le cas des piles sans diffusion

Les valeurs différentes des coefficients numériques traduisent le fait que la pile sans diffusion comporte deux électrodes indicatrices (de potentiel variable avec l'activité d'un ion en solution) et la pile avec diffusion une seule (l'autre est de potentiel constant). Les différences entre les coefficients sont cependant minimes, et $\Delta pK'_{ad}$ serait égal à $\Delta pK'_{sd}$ si la mesure de pa_H était aussi précise que celle de $(E-E^\circ)/k$.

B/ Contribution de chaque incertitude partielle à l'incertitude totale.

L'incertitude sur pK' est déterminée à 82 % par celle sur pa_H et à 59 % par celle sur $(E-E^\circ)/k$. Toutefois, si l'on veut faire apparaître les grandeurs directement accessibles à l'expérience, pH et E', on trouve que $\Delta pK'$ dépend à 72 % de ΔpH et à 48 % de $\Delta E'/k$.

Dans le premier terme de $\Delta pK'$, dû aux incertitudes sur M_i et sur V_i, on constate que la contribution de $\sum_i \Delta V_i$ est environ 60 % contre 40 % pour $\sum_i \Delta M_i$.

Remarquons enfin que les influences de ΔV_1, ΔV_2 et Δx sur $\sum_i \Delta V_i$, de même que celles de ΔM_1, ΔM_2, ΔM_3 et ΔM_4 sur $\sum_i \Delta M_i$ sont à peu près constantes, qu'il s'agisse de piles avec ou sans diffusion. $\Sigma \Delta V_i$ est déterminé à 80 % par Δx et $\Sigma \Delta M_i$ à 65 % par ΔM_2.

A P P E N D I C E 3

DISCUSSION DE L'HYPOTHESE $\gamma_{H^+}=\gamma_{Cl^-}=\gamma_{\pm HCl}$

Nous avons calculé des valeurs de pK_{sd} (à l'aide de piles sans diffusion) et pK_{ad} (à l'aide de piles avec diffusion), en faisant l'hypothèse : $\gamma_{H^+}=\gamma_{Cl^-}=\gamma_{\pm HCl}$.

La non validité de cette hypothèse nous a semblé la seule explication théorique à une différence entre pK_{sd} et pK_{ad}. C'est en effet γ_{Cl^-} qui permet le calcul de pK_{sd} et γ_{H^+} celui de pK_{ad}. Leur produit, $\gamma_{H^+}\cdot\gamma_{Cl^-}=\gamma^2_{\pm HCl}$, n'étant pas remis en cause, l'équation :

$$\frac{d\gamma_{H^+}}{\gamma_{H^+}} + \frac{d\gamma_{Cl^-}}{\gamma_{Cl^-}} = 0 \qquad \text{-A3.1-}$$

exprime la relation entre $d\gamma_{H^+}=\gamma_{H^+}\cdot\gamma_{\pm HCl}$ et $d\gamma_{Cl^-}=\gamma_{Cl^-}\cdot\gamma_{\pm HCl}$. Nous allons établir les expressions de dpK_{sd} et dpK_{ad} en fonction de $d\gamma_{H^+}$ et $d\gamma_{Cl^-}$.

1. Expressions de dpK'_{sd} et dpK'_{ad}, en fonction de $d\gamma_{Cl^-}$ ou $d\gamma_{H^+}$.

A/ Piles sans diffusion.

Les équations relatives aux piles sans diffusion sont

$$-\log m_{H^+} = \frac{E-E^\circ}{k} + 2\log\gamma_{\pm HCl} + \log m_{Cl^-} \qquad \text{-65-}$$

$$pK'_{sd} = \frac{E-E^\circ}{k} + \log m_{Cl^-} + \log\frac{N}{m_1-N} + \log\gamma_{Cl^-} \qquad \text{-59-}$$

$$\frac{E-E^\circ}{k} = -\frac{E-E'_E}{k} - 2\log(m_{HCl})_E - 2\log(\gamma_{\pm HCl})_E \qquad \text{-20- et -16-}$$

Elles montrent que m_{H^+} (et par conséquent $N=m_2-m_4-m_{H^+}$) ne varie pas avec γ_{Cl^-}, tandis que

$$dpK'_{sd} = d\log\gamma_{Cl^-} = \frac{d\gamma_{Cl^-}}{2,3\gamma_{Cl^-}} \qquad \text{-A3.2-}$$

B/ Piles avec diffusion.

Le calcul de m_{H^+} et pK'_{ad} fait intervenir les équations suivantes :

$$-\log m_{H^+} = pa_{H^+} + \log\gamma_{H^+} \qquad \text{-80-}$$

$$pa_H = pH - \{pH_B + \log(m_2-m_4)_B + \log(\gamma_{H^+})_B\} \qquad \text{-47- et -76-}$$

$$pK'_{ad} = pa_H + \log\frac{N}{m_1-N} \quad . \qquad \text{-79-}$$

Etant donné que nous remettons en cause l'égalité $\gamma_{H^+}=\gamma_{Cl^-}=\gamma_{\pm HCl}$ appliquée aux solutions RH+HCl+KCl, il faut également critiquer l'application de cette égalité aux solutions du "blanc" HCl+KCl. L'hypothèse H4 $(\gamma_{H^+})_B=(\gamma_{\pm HCl})_B$, nécessaire au calcul de δ, intervient dans celui de pa_{H^+}. En dérivant par rapport à γ_{H^+} et $(\gamma_{H^+})_B$, on obtient :

$$dm_{H^+} = m_{H^+}\left[\frac{d(\gamma_{H^+})_B}{(\gamma_{H^+})_B} - \frac{d\gamma_{H^+}}{\gamma_{H^+}}\right] \qquad \text{-A3.3-}$$

$$dN = -\,dm_{H^+}$$

$$dpK'_{ad} = -\frac{1}{2,3}\cdot\frac{d(\gamma_{H^+})_B}{(\gamma_{H^+})_B} + \frac{m_1\,dN}{2,3\;N(m_1-N)}$$

$$= -\frac{1}{2,3}\left[\frac{d(\gamma_{H^+})_B}{(\gamma_{H^+})_B} + \frac{m_1\cdot m_{H^+}}{N(m_1-N)}\left[\frac{d(\gamma_{H^+})_B}{(\gamma_{H^+})_B} - \frac{d\gamma_{H^+}}{\gamma_{H^+}}\right]\right] \qquad \text{-A3.4-}$$

Ces équations se simplifient dans la mesure où la similitude de la solution étudiée et de la solution du blanc nous autorise à poser :

$$\frac{d(\gamma_{H^+})_B}{(\gamma_{H^+})_B} = \frac{d\gamma_{H^+}}{\gamma_{H^+}} \quad . \qquad \text{-A3.5-}$$

Dans ces conditions, m_{H^+} ne varie pas avec γ_{H^+}, comme dans le cas des piles sans diffusion, et

$$dpK'_{ad} = - \frac{d\gamma_{H^+}}{2,3\ \gamma_{H^+}} \qquad \text{-A3.6-}$$

2. Comparaison des valeurs calculées pK_{sd} et pK_{ad}, avec la valeur réelle pK.

Les équations -A3.1-, -A3.2- et -A3.6- montrent que :

$$dpK'_{sd} = dpK'_{ad} \neq 0 \quad .$$

Par conséquent, les valeurs de pK_{sd} et pK_{ad}, calculées à l'aide de $\gamma_{H^+}=\gamma_{Cl^-}=\gamma_{\pm HCl}$, doivent être égales. Elles diffèrent de la valeur de pK réel suivant :

$pK_{sd} = pK_{ad} > pK$ si $\gamma_{H^+} > \gamma_{Cl^-}$

$pK_{sd} = pK_{ad} < pK$ si $\gamma_{H^+} < \gamma_{Cl^-}$.

3. Conclusion.

La non validité probable de l'hypothèse $\gamma_{H^+}=\gamma_{Cl^-}=\gamma_{\pm HCl}$, nécessaire au calcul de pK, ne justifie en aucune façon une différence entre les valeurs obtenues, à partir de mesures de f.e.m. de piles avec et sans diffusion. On trouve cependant que les valeurs de pK calculées sont inférieures à la valeur réelle si $\gamma_{H^+}<\gamma_{Cl^-}$ et supérieures si $\gamma_{H^+}>\gamma_{Cl^-}$.

APPENDICE 4

RESISTANCE CHIMIQUE DES VERRES

D'APRES LES TRAVAUX DE RANA ET DOUGLAS

1. Expériences de RANA et DOUGLAS.

RANA et DOUGLAS (A83,A84) ont perfectionné une technique déjà utilisée (A85) pour étudier la réaction entre les verres et l'eau. Leur méthode normalise un certain nombre de facteurs influençant la résistance chimique d'un verre donné.

Des grains de verre, sélectionnés à l'aide de deux tamis dont les orifices ont pour diamètres respectifs 0,635 mm et 0,421 mm, ont été séchés durant trois à quatre heures dans une étuve à 120°C et conservés dans un dessicateur. Ils sont ensuite lavés dans CCl_4, puis dans trois ou quatre portions d'éther sec, et desséchés à nouveau à 120°C pendant deux heures. Les grains sont suspendus dans un petit récipient au-dessus d'une fiole contenant de l'eau. Le reflux de l'eau est maintenu à une pression constante. Les produits extraits du verre s'accumulent dans le fond de la fiole. L'analyse de la solution au cours du temps permet de déterminer l'état d'avancement de la réaction. Cette méthode permet uniquement d'étudier l'attaque par l'eau pure, à des températures supérieures à 50°C.

RANA et DOUGLAS ont mis en évidence deux étapes dans la cinétique de la réaction entre l'eau et les huit types de verre étudiés : les constituants du verre sont extraits en quantité proportionnelle à la racine carrée du temps au cours de la première étape, et proportionnelle au temps au cours de la seconde étape.

Nous nous sommes intéressés uniquement à la première étape de la réaction : durée, et quantités de Na_2O et de SiO_2 dissoutes aux températures de l'expérience et à 25°C.

Nous avons calculé ces grandeurs dans le cas des quatre verres suivants :

S_1	:	SiO_2	85 %	,	Na_2O	15 %		
S_2	:	"	80 %	,	"	15 %	, CaO	5 %
S_3	:	"	75 %	,	"	15 %	, "	10 %
S_4	:	"	70 %	,	"	15 %	, "	15 %

en utilisant les tables ou les graphiques figurant dans les mémoires.

2. Calcul de la durée de la première étape de la réaction et des quantités de Na_2O et SiO_2 dissoutes.

La quantité totale de Na_2O, exprimée en mg de Na_2O par g de verre, qui a été obtenue en solution à la fin de la première étape de la réaction, s'est avérée caractéristique de la composition du verre. A l'aide de sa valeur, et des courbes représentant la masse de Na_2O dissous en fonction de $\sqrt{t}$, à différentes températures, on détermine la durée de la première étape de la réaction.

La valeur de cette durée est ensuite utilisée pour calculer, à partir des courbes représentatives de la masse de SiO_2 dissous en fonction de $\sqrt{t}$, la quantité de silice extraite au cours de cette première étape (on peut également utiliser pour cela les valeurs des rapports de masses SiO_2 et Na_2O solubilisées dans le même temps).

On calcule ensuite (tableau A4-1) la valeur de Q_t : nombre total de millimoles de Na_2O dissous, par mole de Na_2O dans le verre, et celle de Q_d, qui exprime dans la même unité la quantité de Na_2O solubilisée par dissolution du réseau. Les valeurs du rapport Q_t/Q_d sont comparées à Q_t dans le tableau A4-2.

Tableau A4-1 Durée de la première étape de la réaction, quantité totale de Na_2O dissous (Q_t) et quantité de Na_2O solubilisée par dissolution du réseau (Q_d) en fonction de la température et de la composition des verres.
Durée de la première étape en mn.
Q_t et Q_d en millimoles de Na_2O par mole de Na_2O dans le verre.

Durée de la 1ère étape		TEMPERATURES				
	Q_d	100°	84°	70°	60°	25°
verre S_1 Q_t=64,84	durée 1ère étape	130	470	1490	2990	100 000
	Q_d	5,21	2,29	1,71	0,80	0,19
verre S_2 Q_t= 6,47	durée 1ère étape					
	Q_d		6,04	3,02	3,02	
verre S_3 Q_t= 3,22	durée 1ère étape	220	675	2050	6450	395 000
	Q_d	0,67	1,42	0,58	0,48	0,07
verre S_4 Q_t= 1,92	durée 1ère étape	100	480	2220	5950	568 000
	Q_d	1,69	1,86	0,95	1,11	0,45

TABLEAU A4-2 Comparaison de Q_t et Q_d/Q_t

Composition du verre	Q_t	Q_d/Q_t				
		100°	84°	70°	60°	25°
S_1	64,84	0,080	0,034	0,025	0,012	0,003
S_2	6,47		0,092	0,046	0,046	
S_3	3,22	0,21	0,44	0,18	0,15	0,02
S_4	1,92	0,88	0,96	0,49	0,58	0,23

Les expériences de RANA et DOUGLAS ont été réalisées à des températures comprises entre 60° et 100°C. Les masses de Na_2O et de SiO_2, obtenues en solution , en fonction du temps sont telles que $\log(Q_{Na_2O}/\sqrt{t})$ et $\log(Q_{SiO_2}/\sqrt{t})$ sont des fonctions linéaires de l'inverse de la température absolue. On a pu déterminer Q_t et Q_d à température ordinaire par extrapolation (voir tableaux A4-1 et 2).

La résistance chimique des verres est maintenant discutée à l'aide de ces tableaux.

3. Résistance chimique des verres ternaires S_2, S_3 et S_4 .

Les verres ternaires font preuve d'une résistance chimique meilleure que celle du verre binaire S_1. Ce fait à été observé par d'autres chercheurs et incite à considérer S_1 à part.

La première étape de la réaction dure de 9 à 14 mois, à température ordinaire. La résistance chimique de ces trois verres est donc maximale pendant un temps raisonnablement long. A 100°C, les durées d'utilisation sont réduites à 1h30 (3h30 au mieux). Elles sont portées à 4 jours à 60°C.

Au cours de cette attaque, les verres S_2, S_3 et S_4 perdent respectivement 6.5, 3.2 et 1.9 ‰ de leur oxyde de sodium (proportions molaires). Les participations des deux processus d'échange d'ion et de dissolution du réseau à l'extraction de Na_2O dépendent de la composition du verre et de la température, comme le montre l'examen du tableau A4-2. On remarque que Q_d/Q_t est d'autant plus fort, et la contribution du processus de dissolution importante que la quantité totale , Q_t , de Na_2O dissous est faible et la température élevée. Ainsi, le nombre de moles de Na_2O obtenues en solution à partir du verre S_4 est plus faible que dans le cas des autres verres, mais provient à 88% de la dissolution du réseau, à température de 100°C. Le verre S_4 a donc une résistance chimique inférieure à celle de S_3, suivant les exigences de ISARD (*), bien qu'il perde moins de Na_2O par réaction avec l'eau.

Nous ne connaissons pas la contribution du processus de dissolution du réseau dans le cas du verre S_2, à 25°C. Toutefois sa position dans le tableau A4-1 laisse supposer qu'elle est faible. Les verres S_2 et S_3 possèdent donc les qualités de résistance chimique requises pour être utilisés comme verres d'électrodes.

(*) cf. Résistance chimique des verres p 79.

Le remplacement de SiO_2 par CaO dans la composition des verres diminue la quantité totale de Na_2O dissous. La composition du verre CORNING 015 : SiO_2 72 %, Na_2O 22 %, CaO 6 %, l'apparente au verre S_2 (SiO_2 80 %, Na_2O 15 %, CaO 5 %), en tenant compte de la teneur en CaO. Il est nécessaire de connaître l'influence du remplacement de SiO_2 par Na_2O afin d'évaluer la résistance chimique du verre CORNING 015 par rapport à celle du verre S_2. BEATTIE (A85) a étudié des verres de concentration en Na_2O croissant aux dépends de celle de SiO_2. Ses résultats ne mentionnant pas la durée de la première étape de la réaction et la masse du verre traitée, n'ont pu être exploités.

4. Epaisseur de la couche superficielle.

Les deux processus, échange ionique et dissolution du réseau, affectent le verre jusqu'à une certaine profondeur proportionnelle à la quantité totale Q_t^t de Na_2O extrait au temps t. L'épaisseur de la couche superficielle dépend de $Q_t^t - Q_d^t$, si Q_d^t représente la quantité de Na_2O dissous avec le réseau, au temps t. La vitesse de croissance du film superficiel est donc proportionnelle à $(dQ_t^t - dQ_d^t)/dt$.

Au cours de la première étape de la réaction, cette vitesse est fonction linéaire de $1/2\sqrt{t}$, car Q_t^t et Q_d^t varient comme $\sqrt{t}$. Etant donné que $Q_t^t > Q_d^t$ dans le cas des verres S_1 ...S_4 (tableau A4-2), la vitesse de croissance du film superficiel de ces verres est positive, mais diminue avec le temps. L'épaisseur de la couche ainsi formée augmente de plus en plus lentement.

Au cours de la deuxième étape de la réaction, l'épaisseur évolue à vitesse constante car Q_t^t et Q_d^t sont proportionnels à t. Les valeurs de Q_d^t/Q_t^t rapportées dans le tableau A4-3, sont en général inférieures à 1, indiquant une augmentation de l'épaisseur de la couche superficielle. Celle-ci n'évolue plus quand $Q_d^t/Q_t^t=1$, et régresse si $Q_d^t/Q_t^t>1$.

TABLEAU A4-3 Valeur de Q_d^t/Q_t^t au cours de la deuxième étape de la réaction

verre	84°	70°	60°	25°
S_1	0,094	0,057	0,024	0,007
S_2	0,525	0,243	0,112	0,007
S_3	0,900	0,799		$0,000^6$
S_4	0,813	0,856	1,006	1,32

RANA et DOUGLAS proposent d'exprimer l'épaisseur en couches ioniques à l'aide de la relation

$$n = 5{,}43.10^{-4} \cdot \frac{mN^{1/2}}{(cd)^{1/2} M^{1/2}}$$

m : mg de base extrait
d : densité du verre
C : % de Na_2O dans le verre
N : nombre d'AVOGADRO
M : poids moléculaire de la base .

Le tableau A4-4 rassemble les valeurs de l'épaisseur $Q_t - Q_d$ de la couche ionique à l'issue de la première étape de la réaction.

TABLEAU A4-4

verre	Q_t en couche ionique	$Q_t - Q_d$ en nombre de couches ioniques				
		100°	84°	70°	60°	25°
S_1	10 800	9 936	10 433	10 530	10 670	10 768
S_2	1 045		949	997	997	
S_3	509	402	285	417	433	499
S_4	296	35	12	151	124	228

5. Conservation des électrodes de verre.

Les électrodes de verre neuves sont "activées" par immersion dans l'eau, avec ou sans traitement préalable dans HCl N/10, pour constituer la couche superficielle hydratée indispensable à leur bon fonctionnement. Entre les mesures, elles sont conservées dans l'eau ou en solutions légèrement acides. Il est en effet déconseillé de les soumettre à des traitements alternés de déshydratation et de réhydratation, qui provoquent des altérations de la couche superficielle.

Les électrodes restant soumises à l'attaque de la solution dans laquelle elles sont conservées, il est nécessaire que celle-ci ne soit pas corrosive. On peut employer, à défaut d'une eau constamment renouvelée, de grands volumes d'eau fréquemment remplacés.

A P P E N D I C E 5

COURBES D'ENREGISTREMENT DE LA F.E.M EN FONCTION DU TEMPS

Piles sans diffusion :

électrode de verre | solution | AgCl-Ag

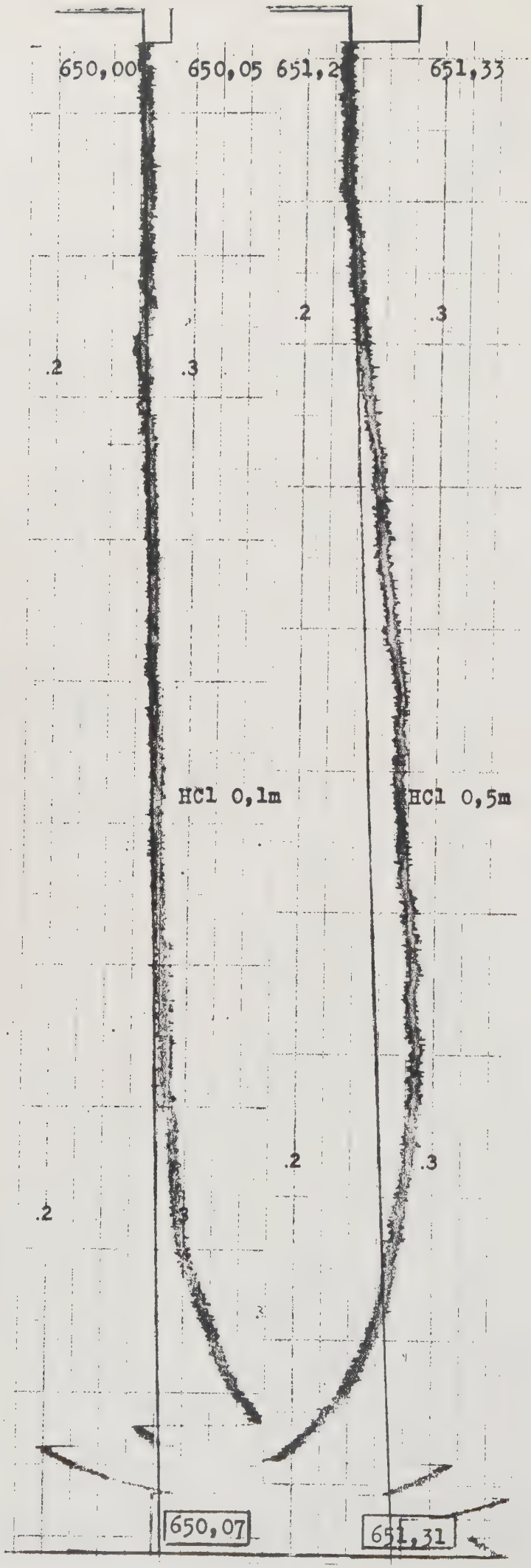
ou électrode de verre | HCl(m) | électrode à hydrogène

Le temps est porté en ordonnée (1 minute = 0,625 cm) et la f.e.m en abscisse (1 cm = 0,1 mV) .

Courbes d'enregistrement
E = f(t)

Solutions de HCl 0,1m et 1m

Cas de l'électrode V2

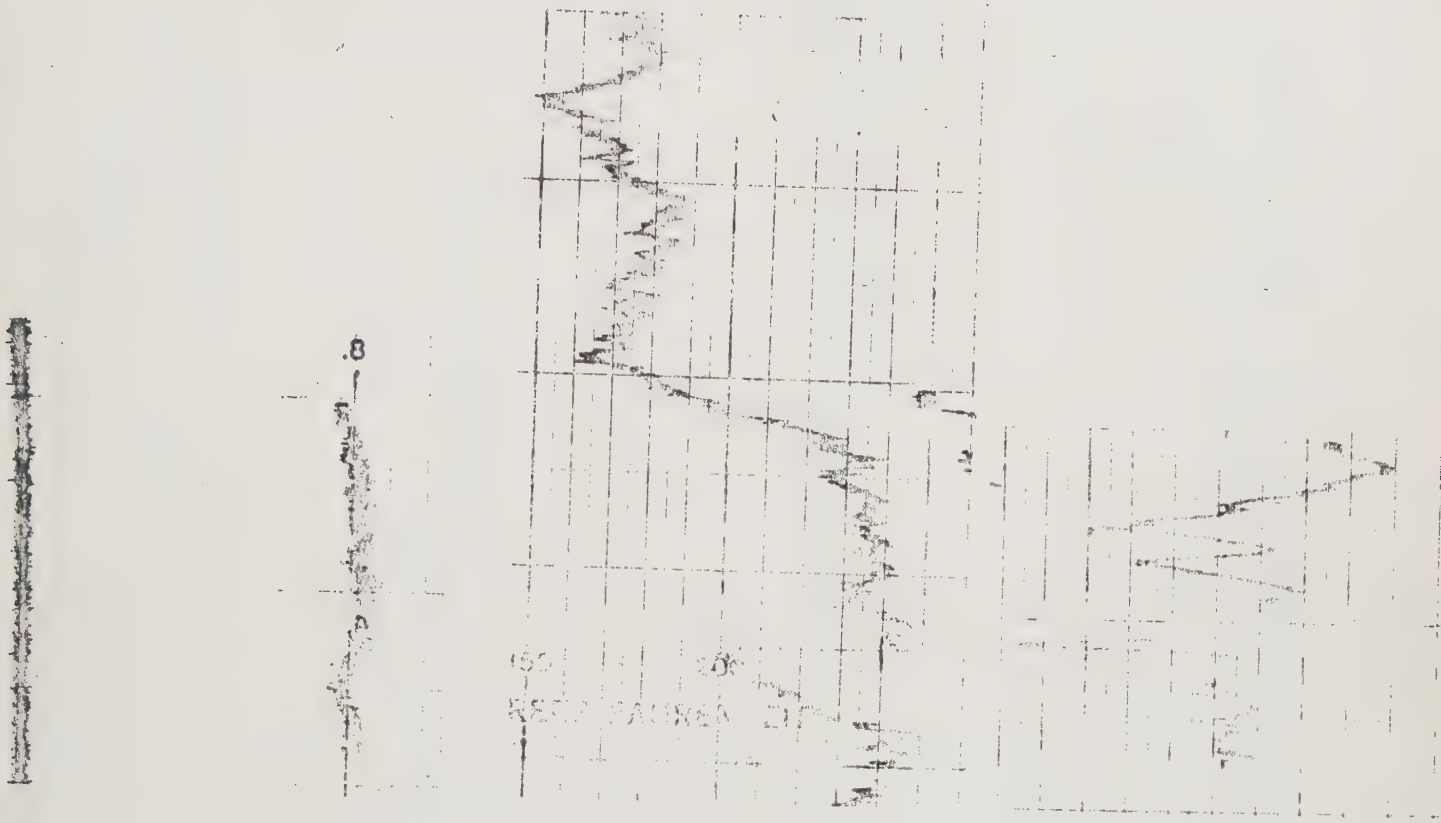


Courbes d'enregistrement
E = f(t)

Solutions de HCl 0,1m et 0,5m

Cas de l'électrode V20

- 1er Critère - ASPECT DE LA COURBE D'ENREGISTREMENT , lisse ou sinueux ou erratiq



a) courbe lisse

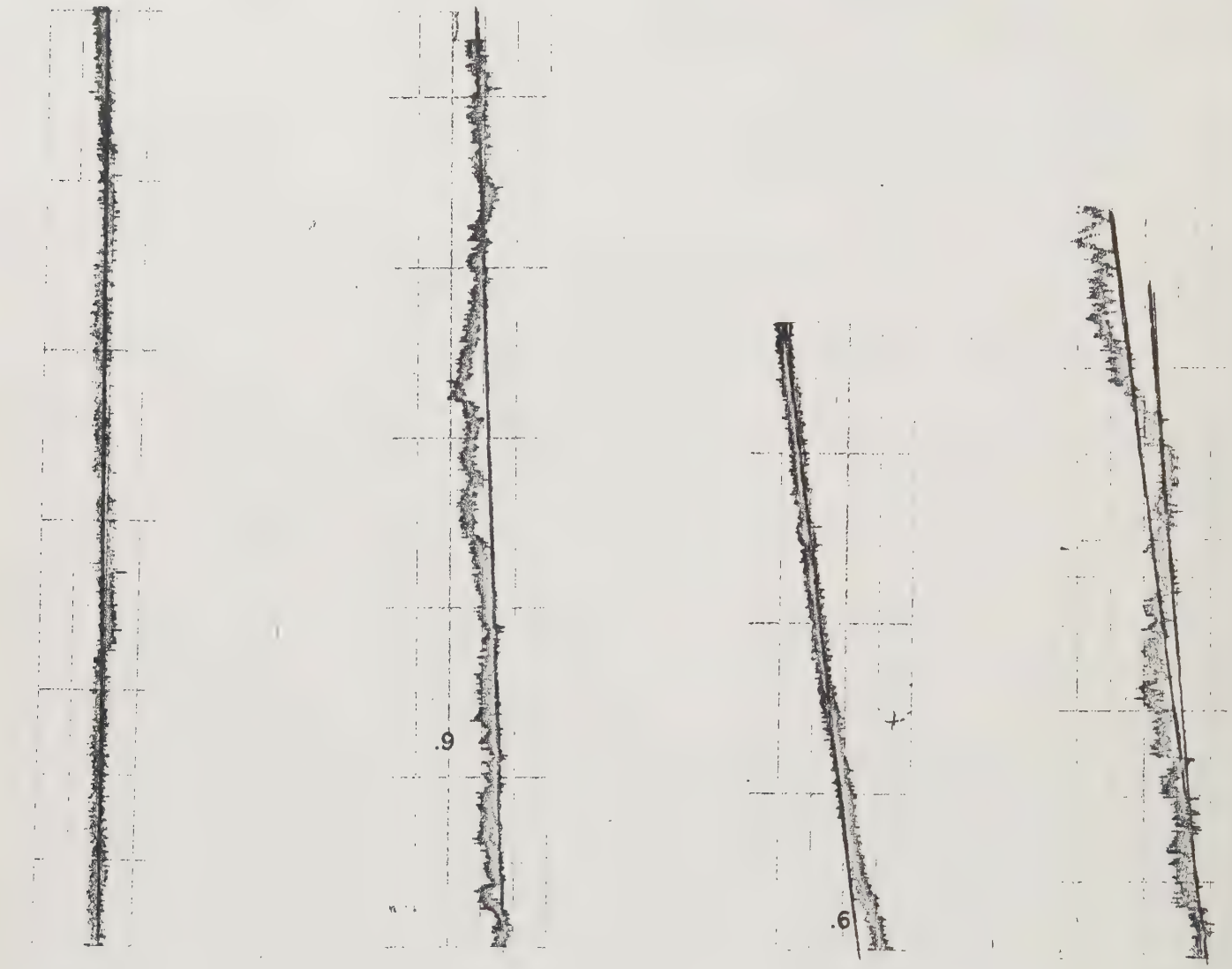
(b) courbe sinueuse

(c) courbe erratique n°1

(c) courbe erratique n°2

Les électrodes à courbe lisse (a) sont préférées, mais celles à courbe sinueuse (b) ne sont pas systématiquement rejetées. Les électrodes à courbe erratique sont rejetées. Ces courbes erratiques sont observées sur des électrodes ayant beaucoup servi (c 2), mais aussi sur des électrodes absolument neuves (c 1) n'ayant subi que leur semaine de conditionnement dans l'eau.

- 2ème Critère - LA LINEARITE DE LA COURBE D'ENREGISTREMENT DANS SA PORTION FINALE



(a) bonne électrode

(b) électrode acceptable

(c) Electrode acceptable

(d) Electrode non acceptable

(a) et (c) concernent les courbes lisses

en (a) l'électrode est bonne

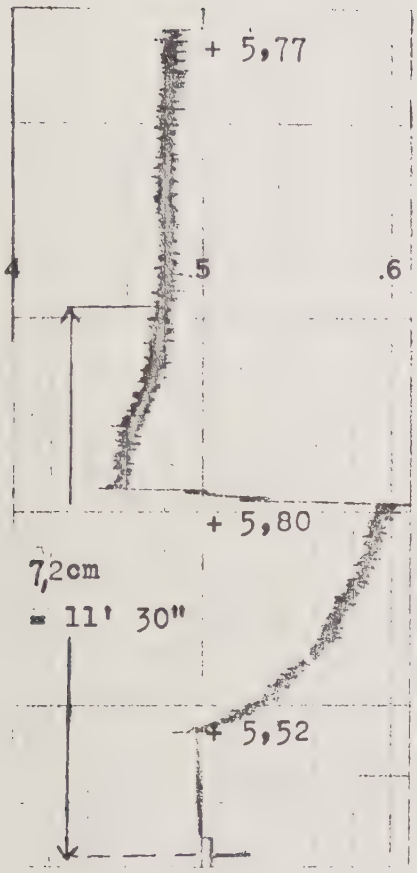
en (c) il subsiste un doute sur la position de la droite à tracer. Ces enregistrements trop curvilignes pour qu'ils soient linéarisés, sont en général le fait d'électrodes très lentes. On pallie ce défaut en augmentant la durée de l'enregistrement, mais les résultats obtenus ne sont pas toujours heureux.

(d) et (b) concernent les courbes sinueuses

en (b) l'électrode est acceptable, car on peut tracer une droite moyenne avec le minimum de risques d'erreur

en (d) l'électrode est rejetée car il subsiste toujours un doute sur la position d'une droite moyenne.

- 3ème Critère - TEMPS DE REPONSE DE L'ELECTRODE, mesuré comme le temps nécessaire pour atteindre une valeur stationnaire.

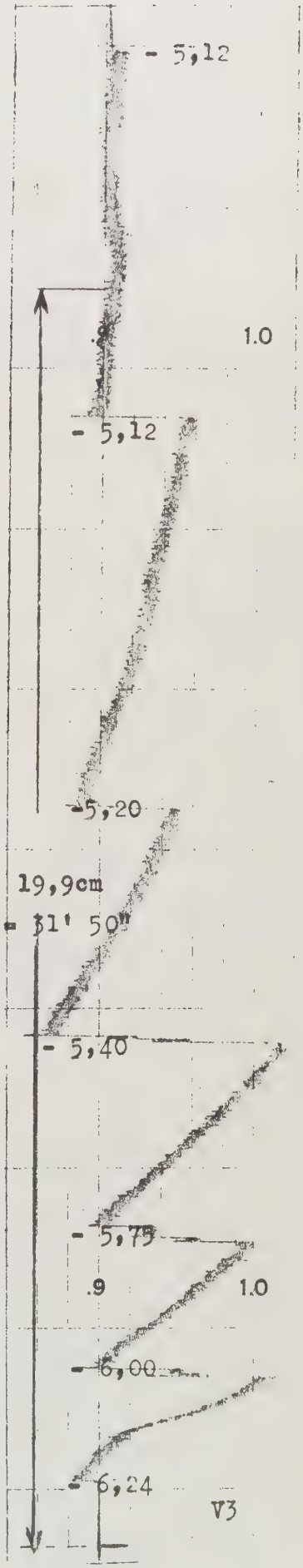


(a)

Cas où une valeur sationnaire de f. e. m. de

Électrode de verre | HCl m | AgCl - Ag

est rapidement atteinte en 11' 30"



(b)

cas ou une valeur stationnaire de la f.e.m. de la pile ci-contre est lentement atteinte en 30'50"

Les électrodes trop lentes sont rejetées pour des raisons pratiques (durée des mesures) et théoriques car leur lenteur indique un mécanisme de fonctionnement sûrement plus complexe que la normale.

BIBLIOGRAPHIE DES APPENDICES

(A1) R.G. BATES - "Determination of pH, theory and practice"- John Wiley & Sons, Inc., 2e Ed. 1965, chap. 4, p 62

(A2) T. SHEDLOVSKY & D.A. MAC INNES - J. Am. Soc., 58 , 1970 (1936)

(A3) D.A. MAC INNES - "The Principles of Electrochemistry"- Dover Publication Inc., NEW-YORK, 2e Ed. 1961, chap. 13

(A4) J.A. BEATTIE - J. Am. Chem. Soc., 46 , 2211 (1924)

(A5) E.A. GUGGENHEIM - J. Am. Chem. Soc., 52 , 1315 (1930)

(A6) M. PLANCK - Ann. Physik (3), 39 , 161 (1890)
M. PLANCK - Ann. Physik (3), 40 , 561 (1890)
voir aussi D.A. MAC INNES - référence A3, p 233-6

(A7) D.A. MAC INNES & Y.L. YEH - J. Am. Chem. Soc., 43 , 2563 (1921)

(A8) P. HENDERSON - Z. Physik. Chem., 59 , 118 (1907)
P. HENDERSON - Z. Physik. Chem., 63 , 325 (1908)

(A9) G.N. LEWIS & E.W. SARGENT - J. Am. Chem. Soc., 31 , 363 (1909)

(A10) A.K. AIROLA - Ann. Acad. Sci. Fennicae A55 , n°5 (1940)

(A11) (a) L.G. SILLEN & E. EKEDAHL - Arkiv Kemi, Mineral. Geol. 22A , n°16 (1946)
(b) G. BIEDERMAN & L.G. SILLEN - Arkiv Kemi, 5 , 425 (1953)
(c) M. SPIRO - Electrochem. Acta 11 , 569 (1966)
(d) A.K. COVINGTON - Electrochem. Acta 11 , 959 (1966)
(e) L. BARCZA, L. STROBL & B. LEHOCZKY - Acta Chem. Acad. Sci. Hungar., 63(3) , 319 (1970)

(A12) L.G. SILLEN - Physik. Z., 40 , 466 (1939)

(A13) L. BASS - Trans. Faraday Soc., 60 , 1914 (1964)

(A14) W.J. HAMER & S.F. ACREE - J. Res. Nat. Bur. Std., 17 , 605 (1936)
W.H. HAMER - Trans. Electrochem. Soc., 72 , 45 (1937)

(A15) H.S. HARNED - J. Phys. Chem., 30 , 433 (1926)

(A16) P.B. TAYLOR - J. Phys. Chem., 31 ,1478 (1927)

(A17) E.A. GUGGENHEIM - J. Am. Chem. Soc., 52 , 1315 (1930)

(A18) D.R. HAFEMANN - J. Phys. Chem. 69(12) , 4226 (1965)

(A19) W.H. SMYRL & J. NEWMAN - J. Phys. Chem., 72 , 4660 (1968)

(A20) H.J. HICKMAN - Chem. Eng. Science , 25 , 381 (1970)

(A21) D.A. MAC INNES & L.G. LONGSWORTH - Cold Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology. , 4 , 18 (1936)

(A22) A.L. BACARELLA, E. GRUNWALD, M.P. MARSHALL & E.L. PURLEE - J. Org. Chem., 20 , 747 (1955)

(A23) R.G. PICKNETT - Trans. Faraday Soc., 64(4) , 1059 (1968)

(A24) E.A. GUGGENHEIM & A. UNMACK - Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Math-Fys. Medd., 10(14) , 1 (1931)

(A25) A.L. FERGUSON, K. VAN LENTE & R. HITCHENS - J. Am. Soc., 54, 1285 (1932)

(A26) W.J. GELSEMA, C.L. DE LIGNY, A.G. REMIJNSE & H.A. BLIJLEVEN - Rec. Trav. Chim. Pays-BAS, 85(7) , 647(1966)

(A27) G. MATTOCK - "pH measurement and titration" Heywood & Co, Ltd - (1961) p 176

(A28) T. SHEDLOVSKY & D.A. MAC INNES - J. Am. Chem. Soc., 58 , 1970 (1936)

(A29) W.J. HORNIBROOK, G.J. JANZ & A.R. GORDON - J. Am. Chem. Soc., 64 , 513 (1942)

(A30) P.A. ROCK - Electrochem. Acta, 12 , 1531 (1967)

(A31) A.B. LAMB & A.T. LARSON - J. Am. Chem. Soc., 42 , 229 (1920)

(A32) D.A. MAC INNES & Y. LEH - J. Am. Chem. Soc., 43 ,2563 (1921)

(A33) G. SCATCHARD - J. Am. Chem. Soc., 47 , 696 (1925)

(A34) E.J. ROBERTS & F. FENWICK - J. Am. Chem. Soc., 49 , 2787 (1927)

(A35) J.V. LEKHANI - J. Chem. Soc., 179 (1932)

(A36) A.S. BROWN & D.A. MAC INNES - J. Am. Chem. Soc., 57 , 1356 (1935)

(A37) B.B. OWEN - J. Am. Chem. Soc., 60 , 2229 (1938)

(A38) G.E. COATES - J. Chem. Soc., 489 , (1945)

(A39) F. STRAFELDA & B. POLEJ - Coll.Czech. Chem. Comm., 21, 1397 (1956)

(A40) F. STRAFELDA - Chem. Listy, 50 , 190 (1956)

(A41) N.P. FINKELSTEIN & E.T. VERDIER - Trans. Faraday Soc.,53 , 1618 (1957)

(A42) M. KERKER et W.F. ESPENCHEID - J. Am. Chem. Soc., 80 , 776 (1958)

(A43) D.I. HITCHCOCK & A.C. TAYLOR - J. Am. Chem. Soc., 59 , 1812 (1937)

(A44) R.G. BATES, G.D. PINCHING & E.R. SMITH - J. Res. Natl. Bur. Std., 45 , 418 (1950)

(A45) N.P. WRIGHT - Symposium on pH and Blood Gaz Measurement (1958) n°5, (Churchill, LONDRES 1959)

(A46) J.B. CHLOUPEK, V.Z. DANES & B.A. DANESOVA - Coll. Czech. Chem. Comm. 5 , 469 (1933)

(A47) D.A. CLUR & N.P. FINKELSTEIN - J.S. African Chem. Inst., 11, 9 (1958)

(A48) D.J. ALNER, J.J. GRECZEK & A.G. SMEETH - J. Chem. Soc., A, 1205(1967)

(A49) N. SMITH & J.C. SPEAKMAN - Trans.Faraday Soc., 44 , 1031 (1948)

(A50) N. SMITH - Trans. Faraday Soc., 45 , 752 (1949)

(A51) H.S. DUNSMORE & J.C. SPEAKMAN - Trans. Faraday Soc., 50 , 236 (1954)

(A52) A.K. COVINGTON & J.E. PRUE - J. Chem. Soc., 3701 (1955)

(A53) V. WYNN & J. LUDBROOK - Lancet , 272 , 1068 (1957)

(A54) R.H. WILKINSON - J. Sci. Inst., 36 , 424 (1959)

(A55) M. DEVANATHAN & M. FERNANDO - Trans. Faraday Soc., 58 , 784 (1962)

(A56) P.A. ROCK & R.E. POWELL - Inorg. Chem., 3 , 1593 (1964)

(A57) P.A. ROCK - Electrochem. Acta, 12 , 1531 (1967)

(A58) R.G. BATES - référence A1, chapitre 9

(A59) A.K. COVINGTON - Proc. Symp. Janvier 1969. ed. R.A. DURST - N.B.S. Special Publication 314 , chapitre 4 (1969)

(A60) CORNING - Glass Works Product Information, brochure IC-21 (5 août 1960)

(A61) G.A. PERLEY - Trans. Electrochem. Soc., 92 , 497 (1947)

(A62) J.E. LEONARD - Beckman Reprint R-74 (Beckman Inst. Inc., Fullerton, Californie - U.S.A.)

(A63) J. JACKSON - Chem. Ind. G.B. 9 , 272 (1969)

(A64) W.M. CARSON Jr., C.E. MICHELSON & K. KOYAMA - Anal. Chem., 27 , 472 (1955)

(A65) E.A. BURNS & D.N. HUME - J. Am. Chem. Soc., 78 , 3958 (1956)

(A66) R.A. DURST - J. Chem. Education , 43 , 437 (1966)

(A67) A.J. DE BETHUNE, O. DALEY Jr., N.A. SWENDEMAN LOUD & G.R. SALVI - J. Electrochem. Soc., 114(6) , 578 (1967)

(A68) A.G. MITCHELL & W.F.K. WYNES-JONES - Trans. Faraday Soc., 51 , 1690 (1955)

(A69) E.R. PAGE - J. Sc. Inst., 39 , 535 (1962)

(A70) A.H. GUNN & G. MATTOCK - référence A27, p 179-80

(A71) G. MATTOCK - référence A27, p 171

(A72) G. MARONNY & G. VALENSI - Proc. Int. Comm. Electrochem. Thermodynamics and Kinetics (Butterworths, LONDRES 1957) p 38

(A73) R.G. BATES - Chem. Rev., 42 , 1 (1948)

(A74) G. GUTBEZAHL & E. GRUNWALD - J. Am. Chem. Soc., 75 , 565 (1953)

(A75) C.L. DE LIGNY & M. REHBACH - Rec. Trav. Chim. Pays-Bas , 79 , 727 (1960)

(A76) R.G. BATES, M. PAABO & R.A. ROBINSON - J. Phys. Chem., 67 , 1833 (1963)

(A77) W.J. GELSEMA, C.L. DE LIGNY & G.F. WISSERMAN - Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 84 , 1129 (1965)

(A78) M. ALFENAAR & C.L. DE LIGNY - Rec. Trav. Chim., 86(11), 1185 (1967)

(A79) M. ALFENAAR, C.L. DE LIGNY & A.J. REMIJNSE - Rec. Trav. Chim. 86 , 936 (1967)

(A80) R.G. BATES & G. SCHWARZENBACH - Helv. Chim. Acta, 38 , 699 (1955)

(A81) N. LINNET - Bulletin Radiometer ST 24

(A82) D. FEAKINS, K.G. LAWRENCE & R.P.T. TOMKINS - J. Chem. Soc., A , 753 (1967)

(A83) M.A. RANA et R.W. DOUGLAS - Phys. Chem. Glasses, 2 , 179 (1961)

(A84) M.A. RANA et R.W. DOUGLAS - Phys. Chem. Glasses, 2 , 196 (1961)

(A85) I.R. BEATTIE - Trans.Faraday Soc., 49 , 1059 (1953).

Vu et approuvé

Bordeaux, le

Le Président de l'Université de Bordeaux I

Vu et permis d'imprimer

Bordeaux, le

Le Recteur de l'Académie de Bordeaux

J. BABIN